and 221 **Schlussheft von Band 221** *Heft 4*

FEB 28 1935

Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann und **Wilhelm Biltz**
Göttingen — Hannover und Göttingen

LEIPZIG — VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 28. Januar 1935

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

Seite

W. Hieber und E. Romberg-Stuttgart: Über Metallcarbonyle. XX. Die Metallhexacarbonyle der Chromgruppe, ihre Bildungsweise und der Reaktionsmechanismus derselben. Mit 2 Figuren im Text. (12. Dezember 1934.) 321

W. Hieber und E. Romberg-Stuttgart: Über Metallcarbonyle. XXI. Thermochemische Untersuchungen an den Metallhexacarbonylen. Mit 3 Figuren im Text. (12. Dezember 1934.) 332

W. Hieber und F. Mühlbauer-Heidelberg und Stuttgart: Über Metallcarbonyle. XXII. Reaktionen und Derivate der Hexacarbonyle des Chroms und Molybdäns. (12. Dezember 1934.) 337

W. Hierer und E. Romberg-Stuttgart: Über Metallcarbonyle. XXIII. Derivate des Wolframhexacarbonyls. (12. Dezember 1934.) 349

H. J. Born und R. Mumbrauer-Berlin-Dahlem: Eine einfache Nachweismethode für die Bildung komplexer Bleialkalihalogenide. Mit 6 Figuren im Text. (16. November 1934.) 354

Josef Hoffmann-Wien: Ursachen wechselnder spezifischer Gewichte und Veränderungen der Bleioxyde durch Verreiben und Konstantdruckbeanspruchung. (9. Dezember 1934.) 363

J. V. Dubský und T. Berger-Brünn: Komplexsalze des Brechweinsteins. (9. Dezember 1934.) 367

Z. Karaoglanov und B. Sagortschev-Sofia (Bulgarien): Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. XV. Vorgänge, welche beim Fällen von $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$- oder SO_4''-Ionen als Bariumsulfat oder als Bleisulfat verlaufen. (1. Dezember 1934.) 369

Sven Bodforss, K. J. Karlsson und Hans Sjödin-Lund: Verbindungen von dreiwertigem Vanadin. (10. Dezember 1934.) 382

G. Tammann und G. Bandel-Göttingen: Die Schmelz- und Umwandlungskurven der Eisarten aus schwerem Wasser. Mit 3 Figuren im Text. (20. Dezember 1934.) 391

Haakon Haraldsen-Hannover und Danzig-Langfuhr: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 63. Das System Rhenium–Phosphor. Mit 5 Figuren im Text. (7. Dezember 1934.) 397

A. Benrath und H. Schackmann-Aachen: Über die Bedeutung anomaler kristallisierter Mischsysteme für die Bestimmung des Gleichgewichtes in gemischten Salzlösungen. (15. Dezember 1934.) 418

A. Benrath und W. Thiemann-Aachen: Über Mischkristalle in der Vitriolreihe. IV. Mit einer Figur im Text. (15. Dezember 1934.) 423

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

K. Grassmann und E. J. Kohlmeyer: Über die Reduktion von gemischten Oxyden. (5. Januar 1935.)

H. Kautsky und A. Hirsch: Nachweis geringster Sauerstoffmengen durch Phosphoreszenztilgung. (5. Januar 1935.)

H. Brintzinger und Ch. Ratanarat: Aufbau und Zusammensetzung der in Wasser gelösten Metallionen. Aquokomplexe und Hydratation der Metallionen. (8. Januar 1935.)

E. Wiberg und U. Heubaum: Über den Reaktionsverlauf von Substitutionen an Borhalogeniden. 4. Mitteilung: Die Einwirkung von Halogenwasserstoffen und -alkylen auf Borhalogenide. (9. Januar 1935.)

(*Fortsetzung auf Seite III des Umschlages*)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 221, Heft 4 **28. Januar 1935**

Über Metallcarbonyle. XX. [1])

Die Metallhexacarbonyle der Chromgruppe, ihre Bildungsweise und der Reaktionsmechanismus derselben

Von W. Hieber und E. Romberg

Mit 2 Figuren im Text

Die Hexa-Kohlenoxydverbindungen der Metalle der Chromgruppe sind im Vergleich zu den in vielfacher Hinsicht eingehend untersuchten Metallcarbonylen der Eisengruppe, nämlich von Eisen, Kobalt und Nickel, noch recht wenig bekannt. Die Angaben über ihre Eigenschaften sind häufig unrichtig oder widersprechend. Zwar wurde das Molybdäncarbonyl als einzige Kohlenoxydverbindung dieser Gruppe bereits von L. Mond[2]) entdeckt; sie wurde aber nur recht schwierig und in so geringen Mengen erhalten, daß selbst ihre Zusammensetzung unbestimmt[3]) blieb. Erst in neuester Zeit gelang es, speziell das Molybdäncarbonyl, darauf auch das Wolframcarbonyl in größerem Maßstab darzustellen, indem man auf die betreffenden Metalle, nachdem diese zuvor einer reduzierenden Behandlung in Gegenwart von anderen Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer unterworfen wurden, Kohlenoxyd unter einem Druck von etwa 200 Atm. und einer Temperatur oberhalb 225° einwirken ließ[4]). Die Gewinnung von Chromcarbonyl nach demselben Prinzip

---

[1]) XIX. Abhandlung, W. Hieber u. H. Vetter, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 145.

[2]) Vgl. hierzu die zusammenfassende Originalarbeit von L. Mond, Z. anorg. u. allg. Chem. **68** (1910), 207.

[3]) L. Mond u. E. Wallis, Journ. chem. Soc. London **121** (1922), 29; W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 194. Auch die bei L. Mond, Soc. Chem. Industry **49** (1930), 271, 283, 287 gemachten Angaben über die Hexacarbonyle, besonders bezüglich der Formel $Mo_5(CO)_{26}$ für das Molybdäncarbonyl, sind zum Teil überholt. — Vgl. ferner A. v. Grosse, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 184 (Anmerkung 6).

[4]) I. G. Farbenindustrie A.-G., vgl. z. B. die im Chem. Zbl. **1931**, II, 2041; **1932**, I, 2498, 2753 zitierte Patentliteratur.

gelang dagegen nicht. Dieses ist vielmehr bisher ausschließlich nach der bemerkenswerten, in ihrem Mechanismus noch nicht aufgeklärten Methode von A. Job[1]) durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Grignard'scher Magnesiumverbindung auf sublimiertes Chromchlorid in nur sehr geringen Mengen erhalten worden. Dieselbe Methode wurde als Laboratoriumsverfahren später mit Erfolg unter Verwendung von Molybdänpenta- und Wolframhexachlorid zur Darstellung der Hexacarbonyle des Molybdäns und Wolframs eingeschlagen.

Die Methoden von A. Job näher zu beleuchten und nach Möglichkeit auszubauen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Des weiteren[2]) sollen physikalische Daten der Hexacarbonyle durch Messung der Dampfdrucke und Berechnung der Verdampfungswärmen ermittelt werden. Endlich wird versucht, in die Bindungsverhältnisse des Kohlenoxyds an das Metall Einblick zu gewinnen dadurch, daß das Kohlenoxyd der Hexacarbonyle teilweise durch Amine substituiert wird[3]).

Zum Problem der Entstehung von Metallcarbonylen aus Organometallverbindungen und Kohlenoxyd

Im folgenden soll versucht werden, den Mechanismus der interessanten Bildungsweise für Metallcarbonyle aus Metallchlorid und Kohlenoxyd bei Anwesenheit von Grignard'scher Magnesiumverbindung auf Grund der bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet dem Verständnis näher zu bringen. Charakteristisch ist zunächst eine erste Beobachtung von A. Job[4]), dessen Untersuchungen ursprünglich lediglich die Erforschung der aus Kohlenoxyd und Grignard'scher Magnesiumverbindung entstehenden organischen Verbindungen zum Ziele hatten, daß die aufgenommene Kohlenoxydmenge zwar der Magnesiummenge proportional ist, die Grignard-Verbindung also das eigentliche Absorbens darstellt, daß indessen die Absorption des Kohlenoxyds selbst nicht durch die reine Grignard'sche Verbindung verursacht ist, sondern erst erfolgt, wenn der Reaktionslösung wasserfreies Chromchlorid zugesetzt wird. Bereits geringe Mengen Chromchlorid üben die volle Wirkung aus; ähnlich begünstigen nach weiteren eigenen Unter-

[1]) A. Job u. A. Cassal, Compt. rend. **183** (1926), 58, 392; A. Job u. J. Rouvillois, l. c. **187** (1928), 564: $W(CO)_6$; Bull. Soc. chim. **41** (1927), 1041.

[2]) Vgl. die folgende XXI. Abhandlung über Metallcarbonyle, S. 332.

[3]) XXII. und XXIII. Abhandlung über Metallcarbonyle, S. 337, 349.

[4]) A. Job, l. c., S. 58—60.

suchungen auch andere Salze der Metalle der Eisen-, Platin- und Kupfergruppe diese Kohlenoxydreaktion. Es entspricht dies vollkommen unseren schon mehrfach gemachten und früher betonten Erfahrungen über die besonders ausgeprägte chemische Reaktionsfähigkeit des koordinativ gebundenen Kohlenoxyds[1]). Die mit der koordinativen Bindung an Metall erhöhte Aktivität des Kohlenoxydmoleküls, verursacht durch die damit zusammenhängende Strukturänderung oder Polarisation desselben, kommt gewöhnlich in seiner besonders leichten Oxydierbarkeit zum Ausdruck; bei den zur Rede stehenden Reaktionen zeigt sie sich in der Fähigkeit zur Umsetzung des aktivierten Kohlenoxyds mit Organomagnesiumverbindungen unter Bildung von Pinakonen, Ketonen usw.[2]), wobei der Kohlenoxydkohlenstoff also auch normal vierwertig wird.

An der so schon primär erfolgenden koordinativen Bindung von Kohlenoxyd an das Schwermetall in den betrachteten Systemen kann somit kein Zweifel bestehen. Außerdem handelt es sich aber gleichzeitig um die Bildung metallorganischer Verbindungen. Beim Chrom springt die Ähnlichkeit der Ansätze mit den von F. Hein[3]) für die Bildung der Organochromverbindungen aufgefundenen Versuchsbedingungen in die Augen. Hierbei wird nach den Gleichungen

$$\overset{III}{4\,CrCl_3} + 5\,C_6H_5MgBr = \overset{VI}{(C_6H_5)_5CrBr} + 3\,CrCl_2 + 3\,MgCl_2 + 2\,MgBr_2$$

und

$$4\,CrCl_2 + 4\,C_6H_5MgBr = \overset{V}{(C_6H_5)_4\,CrCl} + 3\,\overset{I}{CrCl} + 2\,MgCl_2 + 2\,MgBr_2$$

gleichzeitig zwei- und sogar einwertiges Chromsalz gebildet, und gerade in diesen niederen Valenzstufen zeigen sich die betreffenden Metallverbindungen besonders befähigt, Kohlenoxyd zu binden[4]) oder wenigstens zu aktivieren.

Salzverbindungen mit Kohlenoxyd sind zwar von den Schwermetallen der 6. Gruppe bisher nicht bekannt[4]). Auch bei eigenen Untersuchungen mit Chromsalzen (insbesondere $\overset{II}{Cr}$), und nament-

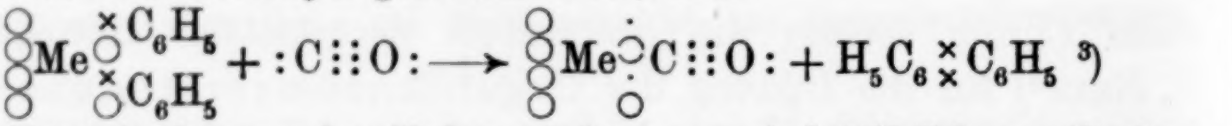
[1]) W. Hieber u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 146ff., 183.

[2]) Über die weiteren hierbei entstehenden organischen Produkte vgl. die zitierte Originalliteratur.

[3]) Vgl. die in der zusammenfassenden Darstellung von F. Hein, Journ. prakt. Chem., N. F. **132** (1931), 59—71 zitierte Literatur.

[4]) W. Hieber u. G. Bader, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 193 und die dort zitierte Literatur.

lich mit Chromcarbonyl selber, konnte ihre Existenz nicht nachgewiesen werden (S. 327); im Gegensatz zum Eisen waren vielmehr Carbonylhalogenide vom Chrom nicht zu isolieren. Hingegen scheint es durchaus möglich, daß im Wechselspiel der Reaktionen unter den betrachteten Bedingungen Organometallverbindungen gebildet werden, bei denen am Metall neben organischen Alkyl- oder Arylresten Kohlenoxyd gebunden ist, also „gemischte Organometallcarbonyle" wie etwa $MeR_x(CO)_y$ (R = Alkyl, Aryl; $x + y$ bei Cr, Mo, W $\leqq 6$)[1]). Diese Anschauung wird durch die Betrachtung der Valenzverhältnisse weiterhin gestützt. Die schon mehrfach charakterisierte Metall-Kohlenoxydbindung[2]) ist wesensgleich mit der homöopolaren Bindung der Organoreste am Metallatom — in jedem Fall handelt es sich speziell um eine Metall-Kohlenstoffbindung — so daß durch die Präformierung dieses Valenzzustandes am Metallatom die Vorbedingung zur gleichzeitigen Bindung von Kohlenoxyd und Organogruppe, ja vielleicht sogar direkt für den teilweisen Ersatz der letzteren durch Kohlenoxyd geschaffen ist, z. B.



(die in Betracht kommenden Valenzelektronen sind lediglich zur Verdeutlichung in verschiedener Weise gekennzeichnet: o = Valenzelektronen am Metallatom (Cr usw.), × = Elektronen am Organorest, := Elektronenpaar am CO).

Im gleichen Sinne erklärt sich die von uns gemachte Beobachtung, daß nur nichtpolar gebaute Chromsalze bei Anwesenheit der GRIGNARD'schen Verbindung zur Bindung von Kohlenoxyd geeignet sind, nicht Chromverbindungen mit komplexen Kationen oder Anionen; selbst komplexe Nichtelektrolyte vom Typ des Trichlorotripyridinchroms schalten hierfür aus, da auch Neutralkomponenten das Metall blockieren und zur Bindung von Kohlenoxyd unfähig machen[4]).

---

[1]) Selbstverständlich ist es möglich, daß solche gemischten Organometallcarbonyle nur intermediär entstehen. Besondere Versuche für ihren Nachweis oder ihre Isolierung wurden aufgenommen.

[2]) Zuletzt Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 238 (besonders Anm. 3), 240ff.

[3]) Diphenyl wird nach F. HEIN wie nach A. JOB in wesentlichen Mengen bei diesen Reaktionen gebildet. — Im $Me(CO)_6$ sind die 6 CO-Elektronenpaare mit den 6 Metall-Valenzelektronen verschmolzen (18er Schale bzw. Kr-Konfiguration).

[4]) Vgl. hierzu die teils ähnlichen, teils unterschiedlichen Verhältnisse bei der Bildung chromorganischer Verbindungen, F. HEIN, l. c., S. 69ff.

Die intermediäre Bildung von Organometallcarbonylen im betrachteten System erklärt schließlich zwanglos die letzte Reaktionsphase. Sie besteht in der Kohlenoxyddisproportionierung dieser Substanzen bei der Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Eis und Säure. Hierbei werden Wasserstoff und Kohlenoxyd frei, ein Gemenge verschiedenster organischer Produkte scheidet sich ab (vgl. oben), während sich gleichzeitig eine Metallsalzlösung (bei Anwesenheit von Säure), im Falle des Chroms $Cr^{\cdots}$, und wenig Metallcarbonyl, bildet. Derartige Disproportionierungen stehen nicht nur im Einklang mit den von Hein bei den Organochromverbindungen gemachten Erfahrungen, sie sind insbesondere, was hier wesentlich ist, ein charakteristisches Hauptmerkmal für alle Reaktionen der gemischten Metallcarbonyle[1]). Die Zersetzung substituierter Metallcarbonyle mit Säuren führt stets zu kohlenoxydfreiem Metallsalz und zur Bildung reiner Carbonyle maximalen Kohlenoxydgehalts; z. B.:

$$2\,Cr(CO)_3A_3 + 3\,H^{\cdot} = Cr(CO)_6 + Cr^{\cdots} + 6\,A + 1{,}5\,H_2$$

(vereinfacht, A = neutrales Molekül),

oder

$$3\,Cr(CO)_2R_4 + 6\,H^{\cdot} = Cr(CO)_6 + 2\,Cr^{\cdots} + 12\,R + 6\,H$$

(R = organischer Rest, zu weiteren Reaktionen befähigt), u. a. Es erklärt sich so die stets nur in geringem Umfang resultierende Menge an Hexacarbonyl, wie auch, daß die Ausbeute an diesem häufig der Gesamtmenge des koordinativ am Schwermetall gebundenen Kohlenoxyds proportional ist. Letztere geht allerdings nicht unbedingt parallel der Menge absorbierten Kohlenoxyds, da ein Teil hiervon auch nach der „Aktivierung" durch Schwermetallsalz mit der vorhandenen Grignard'schen Magnesiumverbindung direkt weiterreagiert (S. 323). Es war bisher nicht möglich, die Kohlenoxydreaktion bewußt nur im einen oder anderen Sinne zu lenken, und dieser Umstand hat die auch bei guter Kohlenoxydabsorption unter gleichen Bedingungen oft stark wechselnde Ausbeute an Hexacarbonyl zur Folge[2]). Außerdem muß berücksichtigt werden, daß die Kohlenoxyddisproportionierung ge-

---

[1]) W. Hieber u. Mitarbeiter, Ber. **63** (1930), 1405; **65** (1932), 1090; Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 167 u. a. — H_2 und CO treten gewöhnlich in geringerer als der formelmäßig zu erwartenden Menge auf (l. c.).

[2]) M. Windsor u. A. Blanchard, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 823 erhielten z. B. aus vier Versuchsansätzen nur etwa $^1/_2$ g $Cr(CO)_6$. Vgl. hiergegen S. 329.

mischter Carbonyle im allgemeinen nicht ideal in dem Sinne erfolgt, daß das koordinativ gebundene Kohlenoxyd quantitativ als reines Metallcarbonyl erscheint; vielmehr entweicht daneben auch gewöhnlich ein Teil desselben gasförmig[1]), z. B.:

$$3Cr(CO)_3A_3 + 6H^{\cdot} = Cr(CO)_6 + 2Cr^{\cdots} + 9A + 3CO + 3H_2 \text{ usw.}$$

So zeigt sich die Bildung der Metallcarbonyle bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf GRIGNARD'sche Magnesiumverbindung und Metallchlorid als ein Ergebnis mannigfacher, nebeneinander laufender Reaktionen, die aber sämtlich für koordinativ gebundenes Kohlenoxyd charakteristisch sind. Ihre dabei auch von äußeren Versuchsbedingungen stark abhängige, mengenmäßig wechselnde und überhaupt nur in geringem Umfang eintretende Entstehung wird hiernach verständlich.

Eigenschaften der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram

Die scharf definierten Verbindungen bilden sehr schöne, farblose, stark lichtbrechende und leicht sublimierende Kristalle, die in indifferenten organischen Mitteln gut löslich sind[2]). Systematisch fügen sich sie zwanglos in die Gruppe der monomolekularen, flüchtigen Carbonyle maximalen Kohlenoxydgehaltes, wie es valenzmäßig leicht verständlich ist[3]). Gegenüber sämtlichen anderen Metallcarbonylen sind die Hexacarbonyle durch außerordentliche Beständigkeit ausgezeichnet. Ihre Dämpfe zersetzen sich langsam erst oberhalb 120°, hierbei scheiden sich die betreffenden Metalle (in Form von Spiegeln) in großer Reinheit ab. Erwähnt sei die von A. JOB[4]) gemachte Beobachtung, daß das Chromcarbonyl im zugeschmolzenen Rohr bei 149—150° schmilzt. Bei gewöhnlicher Temperatur sind selbst scharfe chemische Agentien, wie konzentrierte Salz- oder Schwefelsäure, ohne Einwirkung; das Chromcarbonyl ist sogar stabil gegen Brom oder Jod. Rauchende Salpetersäure zersetzt hingegen rasch unter Oxydation. Mit Alkalien oder anderen Stoffen, die Kohlendioxyd binden, geben die Hexacarbonyle bei Sauerstoffausschluß ebensowenig wie Nickelcarbonyl[5]) Carbonate, d. h. es entsteht kein Carbonylwasser-

---

[1]) Vgl. Anmerkung 1, S. 325.

[2]) Im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur umkristallisierbar aus heißem Alkohol, Benzol, Äther u. a.

[3]) W. HIEBER u. G. BADER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 193.

[4]) A. JOB, l. c. (1927).

[5]) W. HIEBER u. H. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 174.

stoff unter Wasserstoffixierung am Metall, wie unter analogen Bedingungen beim Eisenpenta- und Kobalttetracarbonyl[1]).

Die Reaktion mit Halogenen führt nicht wie beim Eisenpentacarbonyl zu Carbonylhalogeniden[2]), sondern es wird unter quantitativer Kohlenoxydabspaltung reines Metallhalogenid gebildet. Hierbei erweist sich das Chromcarbonyl als das beständigste der 3 Hexacarbonyle. Molybdäncarbonyl zersetzt sich leicht mit Brom unter Bildung von Molybdän(IV)-bromid:

$$Mo(CO)_6 + 2Br_2 = MoBr_4 + 6CO,$$

während das gegen Brom bei gewöhnlicher Temperatur noch indifferente Chromcarbonyl erst mit Chlor wasserfreies Chromtrichlorid gibt:

$$2Cr(CO)_6 + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 12CO \text{ (neben Phosgen).}$$

Auch Kobalt- und Nickelcarbonyl reagieren bekanntlich ganz analog und sehr leicht mit Halogenen unter Bildung der betreffenden reinen Metall(II)-halogenide[3]).

Die 3 Hexacarbonyle kristallisieren orthorhombisch und sind unter sich isomorph. Die röntgenographische Strukturbestimmung von U. Hofmann[4]) und W. Rüdorff führt zu dem Ergebnis einer regulär-oktaedrischen Gruppierung der CO-Moleküle um die Metallatome, wobei die C-Atome dem Metallatom zugewandt sind. In Übereinstimmung hiermit zeigen die Hexacarbonyle auch kein merkliches Dipolmoment.

Darstellung der Hexacarbonyle des Chroms und Wolframs[5])

Unter Mitarbeit von F. Mühlbauer und E. A. Ehmann

Bei der Bildungsweise der Hexacarbonyle aus Grignard'scher Magnesiumverbindung, Kohlenoxyd und sublimiertem Chromchlorid bzw. Wolframhexachlorid sind folgende allgemeine Richtlinien zu beachten:

---

[1]) W. Hieber, zuletzt Z. Elektrochem. **40** (1934), 158.

[2]) l. c. (Anm. 5, S. 326).

[3]) W. Hieber u. Mitarbeiter, Ber. **65** (1932), 1093 u. l. c. (Anm. 2).

[4]) Nach freundlicher Privatmitteilung von U. Hofmann, Berlin-Charlottenburg.

[5]) In der folgenden Beschreibung werden hauptsächlich nur die apparativen Verbesserungen, Abweichungen und Vereinfachungen gegenüber den Vorschriften von A. Job (l. c.) hervorgehoben, die sich nach unseren Versuchen als besonders vorteilhaft erwiesen haben.

Die Reagenzien müssen peinlichst wasserfrei sein, ferner muß Luftsauerstoff aus der Apparatur entfernt werden. Die Absorption des Kohlenoxyds ist sehr stark temperaturabhängig. Sie gelingt am leichtesten in dem verhältnismäßig eng begrenzten Temperaturbereich von 0^0 bis $+5^0$C. Um dies zu erreichen, wird als Reaktionsgefäß eine Flasche *F* (Fig. 1) von etwa 1 Liter Inhalt benützt, die mit einem Gummistopfen mit 2 Bohrungen versehen ist. Der Tropftrichteraufsatz *T* ist zur Vermeidung von Verstopfungen während der Reaktion an seinem Ende wesentlich verbreitert und dient zum Einlassen der GRIGNARD'schen Lösung (durch *a*) und zugleich zum Einleiten des Kohlenoxyds (bei *b*). Das Hahnrohr *c* ist ein Ableitungsrohr, das während der Reaktion verschlossen bleibt oder gelegentlich auch zum Durchspülen des Reaktionsraumes mit Kohlenoxyd geöffnet wird. Die Flasche wird in den Eisbehälter *E*, in den sie genau eingepaßt ist, eingesetzt. Die ganze Apparatur wird während der Reaktion auf einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt.

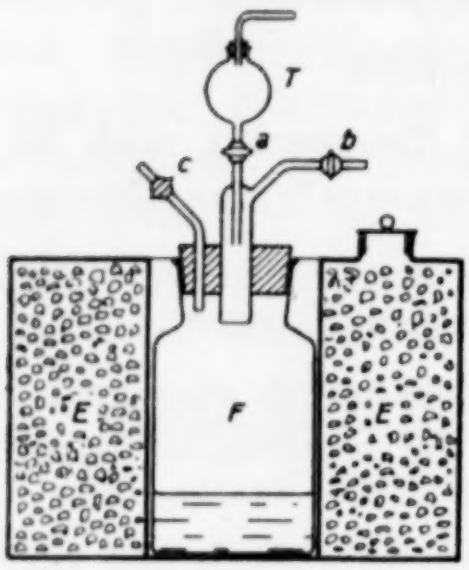


Fig. 1

Um die Kohlenoxydabsorption verfolgen zu können, wird ein auf sein Volumen geeichtes Gasometer angewandt, das unter Einschaltung einer Trockenapparatur (zuletzt Phosphorpentoxyd!) mit dem Reaktionsgefäß (bei *b*) verbunden ist.

In die zuvor mit Stickstoff gefüllte Reaktionsflasche wird das Metallchlorid, 10 g feinst gemahlenes wasserfreies Chromtrichlorid bzw. 20 g sublimiertes Wolframhexachlorid[1]) ($^1/_{20}$ Mol) eingegeben, sodann wird das Gefäß evakuiert und hierauf Kohlenoxyd eingelassen. Durch das Trichterrohr *T* läßt man ein Gemisch von je 50 cm³ absolutem Äther und 50 cm³ absolutem Benzol einfließen, darauf verbindet man mit der Kohlenoxydleitung.

Die GRIGNARD'sche Lösung bereitet man aus 12 g Magnesium ($^1/_2$ Mol), 54 g Bromäthyl[2]) und etwa 300 cm³ absolutem Äther. Diese Lösung läßt man zunächst in einigen größeren Portionen von

[1]) Zur Darstellung von Molybdäncarbonyl wird entsprechend $MoCl_5$ verwendet.

[2]) Dieses erweist sich für die Aufarbeitung und die Ausbeute an Carbonyl wesentlich vorteilhafter als Brombenzol. — Mengenangaben nach A. JOB, l. c.

je etwa 5 cm³, später tropfenweise, zur Metallchloridsuspension einfließen. Der Eintritt der Kohlenoxydreaktion sowie der weitere Verlauf der Absorption von Kohlenoxyd läßt sich durch eine zwischengeschaltete, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche bei geschlossenem Hahn *c* bequem verfolgen. Es muß berücksichtigt werden, daß die Aufnahme von Kohlenoxyd mitunter aus unerklärlichen Gründen zeitweilig nachläßt, um darnach wieder neu einzusetzen. Man führt den Versuch auch nach vollständiger Zugabe der GRIGNARD'schen Lösung so lange fort, als man die Absorption von Kohlenoxyd noch beobachten kann. Die ganze Reaktion dauert im allgemeinen 4—6 Stunden. Während dieser Zeit werden durchschnittlich 7 Liter, in manchen Fällen sogar bis zu 9 Liter Kohlenoxyd absorbiert.

Das so entstandene braunrote Reaktionsprodukt gießt man zur Hydrolyse[1]) vorsichtig auf ein Gemisch von Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die weitere Verarbeitung der Ansätze durch Ausziehen des Äthers und Abtrennen der ätherisch-benzolischen Schicht (nach A. JOB) erwies sich als sehr lästig und unbequem. Wesentlich vorteilhafter ist es, das Carbonyl aus der bei der Hydrolyse erhaltenen wäßrigen Reaktionslösung direkt samt Äther und Benzol mit Wasserdampf überzutreiben. Diese Wasserdampfdestillation wird solange fortgesetzt, als man die Kondensation des Carbonyls in Form schöner weißer Kristalle im absteigenden Kühler beobachtet, was etwa 3—4 Stunden in Anspruch nimmt. Die ätherisch-benzolische Schicht im Destillat wird abgetrennt und der wäßrige Anteil noch 3—4mal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge konzentriert man durch Abdestillieren des Äthers, wobei die Temperatur 60° nicht überschreiten soll. Zuletzt spült man quantitativ in ein kleines Becherglas und stellt zur vollständigen Kristallisation in den Eisschrank.

Die Ausbeute an Rohcarbonyl ist sehr schwankend und beträgt beim Chromcarbonyl maximal bis zu 2 g, wesentlich größer ist sie beim Wolframcarbonyl, von dem man bis zu 3—4 g erhält. Diese günstigere Ausbeute an Wolframcarbonyl hängt jedenfalls mit der teilweisen Löslichkeit des Wolframhexachlorids im Äther–Benzolgemisch zusammen, in dem das Chromtrichlorid lediglich suspendiert ist.

---

[1]) Vor der Hydrolyse, die für die Reaktion absolut wesentlich ist (S. 325), läßt sich kein Hexacarbonyl aus dem Reaktionsgemisch isolieren.

Zur Reinigung der Hexacarbonyle von anhaftenden, starkriechenden organischen Produkten werden sie zweckmäßig sofort der Vakuumsublimation unterworfen. Hierbei benützt man die in Fig. 2 abgebildete Apparatur, die sich in einem Wasserbad (90—100°) befindet. Während der Sublimation wird mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Zur endgültigen Reinigung kristallisiert man das Carbonyl nochmals aus Äther um und wiederholt die Sublimation.

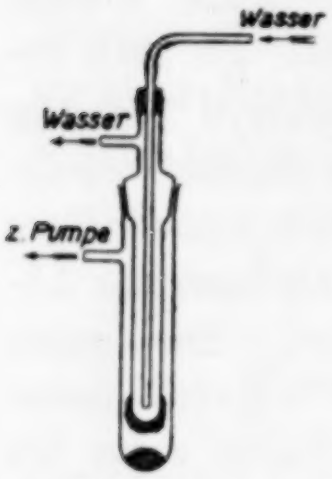


Fig. 2

Beim Zersetzen mit Brom in der Bromzersetzungsapparatur[1]) entwickelt das Molybdäncarbonyl sofort in anfangs stürmischer, darnach langsamer Reaktion 6 Mol CO (mitunter wird etwas weniger gefunden infolge der Bildung von Bromphosgen, vgl. l. c.); Molybdäntetrabromid hinterbleibt als glänzendschwarze, sehr hygroskopische Substanz[2]). — Mit Jod in benzolischer Lösung ist die Reaktion ungleich milder; gewöhnlich wird nur ein Teil des vorhandenen Hexacarbonyls langsam angegriffen, vermutlich unter Bildung von MoJ_4(?), während der Rest daneben zunächst ganz unzersetzt bleibt. Das Wolframhexacarbonyl verhält sich sinngemäß analog (Bildung von WBr_6).

Zusammenfassung

Die Hexacarbonyle der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram werden nach dem in einzelnen Punkten wesentlich verbesserten und vereinfachten Verfahren durch Einwirkung von CO auf die Chloride der betreffenden Metalle bei Anwesenheit GRIGNARD'scher Magnesiumverbindung dargestellt. Der Mechanismus dieser interessanten Reaktion wird in seinen Hauptzügen auf Grund des bisher bekannten chemischen Verhaltens der Kohlenoxydverbindungen der Schwermetalle dem Verständnis näher gebracht. Als besonders charakteristisch muß hierbei eine Disproportionierung der primär gebildeten CO-ärmeren Schwermetallcarbonyle, vermutlich gemischter Organo-Metallcarbonyle, angenommen werden, wie sie auf dem Gebiet der reinen metallorganischen Verbindungen und der substituierten Metallcarbonyle schon länger bekannt ist. Es erklärt sich so einerseits die prinzipielle Möglichkeit der Bildung reiner Metallcarbonyle

[1]) W. HIEBER u. Mitarbeiter, Ber. **63** (1930), 983.

[2]) $MoBr_4$: Mo ber. 23,08%, gef. 23,50%. In der Literatur fehlt bisher eine Analysenangabe für dieses Bromid.

unter derartigen Bedingungen überhaupt, wie auch die Tatsache, daß dabei außerdem ein Teil des CO-Kohlenstoffs, „aktiviert" durch die koordinative Bindung am Schwermetall, in organischen Nebenprodukten, Ketonen, Pinakonen u. dgl., als normal 4wertiger Kohlenstoff wieder erscheint.

Die Methode der Darstellung der Hexacarbonyle und deren chemisches Verhalten, über das sich in der Literatur nur sehr lückenhafte, oft widersprechende und fehlerhafte Angaben finden, wird im einzelnen beschrieben. Insbesondere wird festgestellt, daß die Hexacarbonyle ein ähnlich starres Verhalten zeigen wie das Nickelcarbonyl, und zum Unterschied von Eisenpentacarbonyl weder zur Bildung von Carbonylwasserstoffverbindungen befähigt sind, noch bei der Reaktion mit Halogenen Carbonylhalogenide geben.

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1934.

Über Metallcarbonyle. XXI. [1])

Thermochemische Untersuchungen an den Metallhexacarbonylen

Von W. Hieber und E. Romberg

Mit 3 Figuren im Text

Im Vergleich zu den weitgehend bekannten thermochemischen Daten von Eisenpentacarbonyl und Nickelcarbonyl war es von Interesse, die Dampfdruckverhältnisse und damit auch die Sublimationswärmen der Hexacarbonyle, der erst neuerdings näher bekannt gewordenen wichtigen Gruppe monomolekularer flüchtiger Metallcarbonyle, festzustellen.

Zur Bestimmung der Sättigungsdrucke diente zunächst das früher beschriebene Glasfedermanometer[2]). Dasselbe erwies sich jedoch im Verlaufe der Messungen als weniger geeignet, da die im Vakuum sehr leicht sublimierenden festen Substanzen beim Abkühlen sich in der Glasfeder niederschlagen, wodurch die Empfindlichkeit des Instrumentes wesentlich beeinträchtigt wird.

Es wurde daher eine andere Vorrichtung gewählt, die gleichfalls nach der Nullmethode arbeitet. Man verwendet nach dem von A. Stock und E. Kuss[3]) vorgeschlagenen Prinzip ein zwischen Substanzgefäß und Barometer geschaltetes Manometer, das als Nullinstrument funktioniert[4]). Als Temperaturbad für Substanzgefäß und Nullmanometer dient ein Ölthermostat mit elektrischer Heizung und automatischer Schaltung, der auf $^1/_{10}{}^0$ regulierbar ist. Auf der Vor- und Rückseite des Thermostatengefäßes sind vermittels einer geeigneten, auch bei Temperaturen über 100° noch wirksamen Dich-

[1]) XX. Mitteilung, vgl. die vorstehende Abhandlung.

[2]) W. Hieber u. H. Vetter, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 157.

[3]) A. Stock u. E. Kuss, Ber. **47** (1914), 3115.

[4]) Die von uns mit Erfolg benutzte Anordnung, die gewisse Abänderungen gegenüber der Apparatur von A. Stock u. E. Kuss aufweist, wurde von Herrn Dr. G. Balz, Stuttgart, konstruiert; Beschreibung und Abbildung vgl. in der im Druck befindlichen Abhandlung von G. Balz u. W. Zinser, Z. anorg. u. allg. Chem. 1935. („Über den thermischen Zerfall der Metallborfluorid-Ammoniakate.")

tung[1]) Glasscheiben eingelassen, durch die — insbesondere mit Hilfe einer dahinter aufgestellten Lichtquelle — das Quecksilber im Nullmanometer, sowie die Substanz ständig beobachtet werden kann. Als Badflüssigkeit wurde wasserklares Paraffinum liquidum benutzt.

1. Sättigungsdrucke des Chromhexacarbonyls

t^0 C	p mm	t^0 C	p mm	t^0 C	p mm	t^0 C	p mm
Reihe I		Reihe II		Reihe III		Reihe IV	
48,5	1,0	42,8	0,8	88,7	28,9	89,0	30,0
55,2	2,9	50,6	1,7	91,4	34,4	92,4	37,3
60,3	3,8	56,0	2,7	94,2	41,7	96,4	47,9
65,7	6,0	60,5	3,9	97,8	51,2	100,7	61,7
70,3	8,2	64,0	5,2	100,3	60,0	105,0	81,2
75,4	12,0	66,0	6,0	103,4	73,0	107,8	95,6
80,8	17,2	69,2	7,3	106,0	87,7	111,6	119,2
86,0	24,4	72,9	9,6	109,8	105,7	115,7	150,4
90,8	32,6	76,8	12,9	112,7	126,0	119,8	185,2
95,6	45,3	79,3	15,1	116,1	149,5	123,0	224,3
100,4	60,6	81,6	18,0	119,2	188,9	126,2	266,8
105,7	82,8	85,4	23,1	121,8	205,8	130,4	331,7
108,6	99,2	88,6	28,6	125,2	244,7	133,3	388,4
112,5	124,1	91,9	35,3	132,0	350,3	137,5	480,2

Die Substanz sinterte zwischen 80 und 90°, oberhalb 130° trat rasche thermische Zersetzung unter Bildung eines zunächst leichten, sich rasch verstärkenden metallisch glänzenden Spiegels ein. Um daher auch noch bei höheren Temperaturen (oberhalb 100°) die Tension unzersetzten Carbonyls feststellen zu können, wurde versucht, nach vorausgegangenem, möglichst raschem Erhitzen den betreffenden p-Wert vor Eintreten der Zersetzung festzustellen. In solchen Fällen ergaben Messungen bei wieder fallender Temperatur infolge inzwischen eingetretener geringer thermischer Zersetzung naturgemäß etwas zu hohe p-Werte. Diese sind daher in den Tabellen nicht angeführt.

2. Sättigungsdrucke des Molybdänhexacarbonyls

t^0 C	p mm	t^0 C	p mm	t^0 C	p mm	t^0 C	p mm
Reihe I		Reihe II		Reihe II		Reihe III	
55,4	2,3	53,3	2,1	106,6	62,7	120,0	133,7
61,4	3,5	65,8	4,8	108,8	71,3	123,2	153,2
67,7	4,9	72,5	7,4	111,9	86,0	126,7	185,6
73,6	7,8	81,5	12,8	117,2	115,3	130,5	224,2
82,6	13,5	88,3	19,8	119,1	125,8	133,7	273,0
90,1	21,9	94,5	28,1			138,0	326,9
95,6	31,1	97,9	35,1	Reihe III		139,8	358,4
100,8	43,2	101,2	45,0			142,0	414,1
103,9	52,7	103,5	53,5	109,9	75,2	144,2	443,8
				115,5	102,7	146,7	512,9

[1]) Verwendet wurde „Densoloid"-Dichtungsmaterial.

Bei etwa 120° war das Sintern der Substanz zu beobachten, oberhalb etwa 145° erfolgte rasche thermische Zersetzung unter Abscheidung eines Metallspiegels. Für Messungen bei höheren Temperaturen (oberhalb etwa 110°) gelten sinngemäß die beim Chromhexacarbonyl angeführten Komplikationen.

3. Sättigungsdrucke des Wolframhexacarbonyls

t^0 C	p mm	t^0 C	p mm	t^0 C	p mm	t^0 C	p mm
Reihe I		Reihe I		Reihe II		Reihe II	
65,6	1,2	117,9	41,7	96,4	10,8	129,0	78,4
75,9	2,8	121,3	51,0	100,4	14,4	132,7	95,5
83,8	4,2	124,6	61,6	103,2	17,6	135,9	114,5
89,8	7,0	127,8	73,1	107,6	22,1	139,4	137,1
94,8	9,6	131,5	88,6	111,8	29,1	143,0	164,4
99,4	11,8	134,8	106,7	116,2	38,4	145,2	183,0
102,2	15,5	137,4	121,7	118,8	44,2	148,2	214,4
105,6	19,1	141,7	154,7	122,9	56,0	151,0	248,5
110,4	26,6	146,2	193,5	126,4	67,8	153,9	301,1
113,7	32,4						

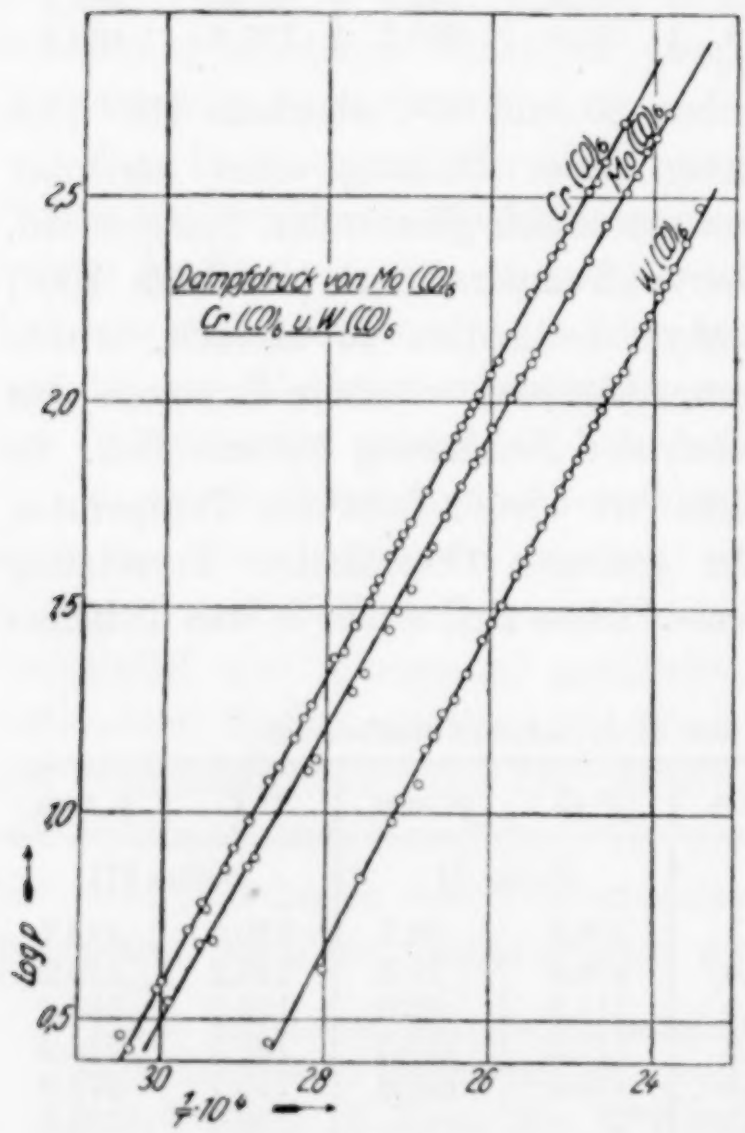


Fig. 1

Die Substanz sinterte bei etwa 125°, oberhalb 150° trat rasche thermische Zersetzung ein (Wolframspiegel, steigender Kohlenoxyddruck).

Fig. 1 zeigt die lineare Abhängigkeit des $\log p$ von $1/T$. Die Punkte liegen sehr exakt auf den Geraden, die durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt sind:

1. Für $Cr(CO)_6$[1]): $\log p = 11{,}832 - 3755{,}2 \cdot T^{-1}$.
2. Für $Mo(CO)_6$: $\log p = 11{,}174 - 3561{,}3 \cdot T^{-1}$.
3. Für $W(CO)_6$: $\log p = 11{,}523 - 3872{,}0 \cdot T^{-1}$.

[1]) M. Windsor u. A. Blanchard, Journ. Am. chem. Soc. 56 (1934), 823 haben inzwischen versucht, die Dampfdruckgerade für $Cr(CO)_6$ zu bestimmen. Die außerordentlich stark streuenden Werte dieser Autoren gestatten aber nicht, auch nur mit einiger Sicherheit eine „Gerade" abzuleiten, und wir müssen daher die dort angeführte Auswertung ablehnen.

Es ergeben sich hieraus die folgenden molaren Sublimationswärmen[1]):

1. Für $Cr(CO)_6$: 17,18 kcal/Mol.
2. Für $Mo(CO)_6$: 16,29 kcal/Mol.
3. Für $W(CO)_6$: 17,71 kcal/Mol.

Die Flüchtigkeit in der Reihe der Hexacarbonyle nimmt somit ab in der Folge $Cr(CO)_6 \longrightarrow Mo(CO)_6 \longrightarrow W(CO)_6$.

So errechnen sich als absolute Siedepunkte bei Atmosphärendruck (760 mm) für $Cr(CO)_6 = 420{,}5^0$, für $Mo(CO)_6 = 429{,}4^0$ und für $W(CO)_6 = 448{,}0^0$. Indessen macht sich bei den Sublimationswärmen eine starke Abweichung beim Wolframcarbonyl geltend, wie sie schon aus der verschiedenen Neigung der Geraden erschlossen werden kann. Die Inversion ist so stark, daß die Sublimationswärme des Wolframcarbonyls noch größer als diejenige des Chromcarbonyls ist, während sie beim Molybdäncarbonyl den kleinsten Wert besitzt.

In der Reihe der flüchtigen Carbonyle der ersten großen Periode tritt ein starker Gang im Sinne zunehmender Flüchtig-

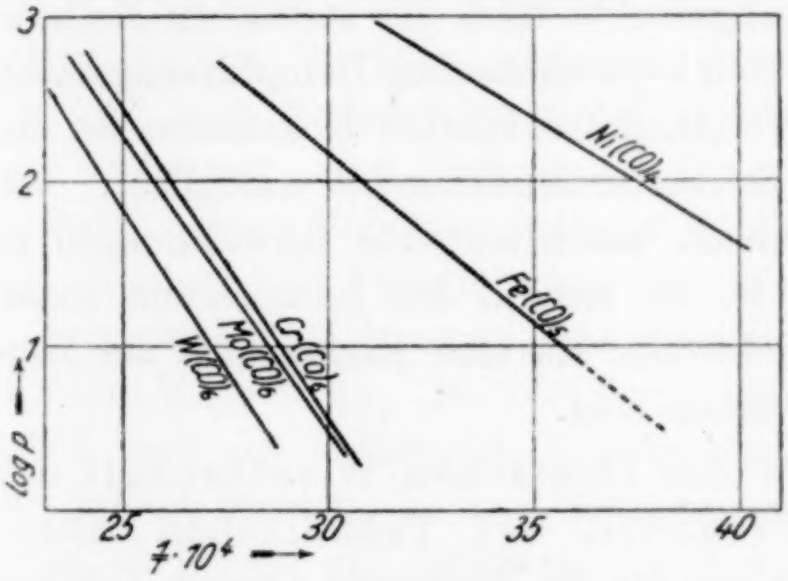


Fig. 2

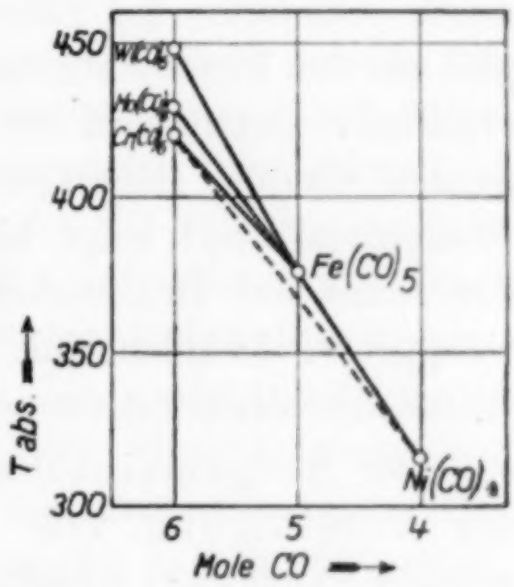


Fig. 3

keit in der Folge $Cr(CO)_6 \longrightarrow Fe(CO)_5 \longrightarrow Ni(CO)_4$ in Erscheinung (Fig. 2).

Dies zeigt auch der Vergleich der absoluten Siedetemperaturen (Fig. 3). Der absolute Siedepunkt des Eisenpentacarbonyls liegt etwas rechts der Geraden, die durch die absoluten Siedetemperaturen für Chromhexacarbonyl und Nickelcarbonyl gezogen ist. Diese Abweichung findet wohl schon in dem geringen Dipolcharakter

[1]) Berechnet nach CLAUSIUS-CLAPEYRON: $L = R \cdot b \cdot 2{,}3026$ (b = Neigung der logarithmischen Dampfdruckgeraden).

und den dadurch verursachten Anomalien des Eisenpentacarbonyls ihre Erklärung[1]).

Charakteristisch ist im Sinne der bereits erwähnten Inversion bei den Sublimationswärmen der 3 Hexacarbonyle die entsprechende Erscheinung beim Molekularvolumen bzw. bei der Raumbeanspruchung des Kohlenoxyds in diesen Verbindungen:

	$Cr(CO)_6$	$Mo(CO)_6$	$W(CO)_6$[2])
Dichte	1,77 (18°)	1,96 (15°)	2,65 (20°)
Mol.-Vol. . . .	124	135	132,6
CO-Vol. . . .	19,5	20,9	20,5

Die Raumbeanspruchung des Kohlenoxyds im Wolframhexacarbonyl liegt somit zwischen derjenigen von Chrom- und Molybdäncarbonyl[3]).

Diese Inversionen sind jedenfalls eine Konsequenz der Lanthanidenkontraktion. Im gleichen Zusammenhang ist es von Interesse, daß sich selbst in chemischer Hinsicht beim Wolframcarbonyl ein gewisses, vom Molybdäncarbonyl unterschiedliches Verhalten zeigt.

Zusammenfassung

Die thermochemischen Daten der Metallhexacarbonyle werden durch Aufnahme der Sättigungsdrucke nach der statischen Methode und aus den hieraus abgeleiteten logarithmischen Dampfdruckgeraden ermittelt. Damit wird der Vergleich thermischer Konstanten bei der ganzen Gruppe flüchtiger Schwermetallcarbonyle ermöglicht. Das Wolframcarbonyl zeigt hiernach beachtenswerte Abweichungen in der Reihe der Hexacarbonyle, die sich in der Raumchemie dieser Gruppe wiederholen und jedenfalls als eine Konsequenz der Lanthanidenkontraktion zu verstehen sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Stuttgart sprechen wir für die Förderung unserer Arbeiten verbindlichsten Dank aus.

---

[1]) Vgl. hierüber die bei W. Hieber u. J. St. Anderson, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 238 zitierte Literatur. Dieselbe Anomalie wäre auch bei der Sublimationswärme des $Fe(CO)_5$ im Vergleich zu derjenigen von $Cr(CO)_6$ und $Ni(CO)_4$ zu erwarten. Eine Feststellung ist jedoch nicht möglich, da die Schmelzwärme von $Ni(CO)_4$ bzw. die Tensionskurve des festen $Ni(CO)_4$ nicht genügend genau bekannt ist.

[2]) Die Dichte des $W(CO)_6$ wurde wie früher nach dem Hochvakuumverfahren von W. Biltz mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bei 20° bestimmt.

[3]) Vgl. hierzu W. Hieber u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 224.

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1934.

Über Metallcarbonyle. XXII. [1])

Reaktionen und Derivate der Hexacarbonyle des Chroms und Molybdäns

Von W. Hieber und F. Mühlbauer

Die große Beständigkeit der Hexacarbonyle ist zweifellos auf eine besondere Festigkeit der Metall-Kohlenoxyd-Kohlenstoffbindung zurückzuführen, die in der Reihe Cr → Fe → Ni rasch abfällt. Substitutionsreaktionen, bei denen definierte, kohlenoxydärmere Derivate entstehen, treten dementsprechend bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe erst unter wesentlich extremeren Bedingungen ein als bei den Kohlenoxydverbindungen der Eisengruppe. Als sehr charakteristisch erwies sich dort stets das Verhalten gegen Pyridin, das mit Eisenpentacarbonyl bereits bei etwa 80°, mit Nickelcarbonyl bei gewöhnlicher Temperatur unter zwar langsamer, aber doch stetig fortschreitender CO-Entbindung reagiert[2]). Beim Molybdäncarbonyl erfolgt die CO-Substitution erst beim Kochen mit Pyridin unter Rückfluß (116°) und führt dann zu dem gelben bis braunen, gut kristallisierten Tricarbonyl-tripyridin-Molybdän, $Mo(CO)_3Pyr_3$. Das Chromhexacarbonyl endlich muß mit Pyridin im Einschmelzrohr auf Temperaturen über 140° erhitzt werden; je nach Temperatur und Reaktionsdauer entstehen so jeweils gut definierte Verbindungen mit 4, $3^1/_2$ oder 3 Mol CO/Cr. Vermutlich liegt auch im System $Cr(CO)_6$-Pyridin, ähnlich wie bei den entsprechenden Reaktionen mit $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$, nur verschoben gegen höhere Temperaturbereiche, ein bewegliches CO-Gleichgewicht vor:

$$Cr(CO)_6 + x\,Pyr \rightleftarrows Cr(CO)_{6-x}Pyr_x + x\,CO \quad (x < 6);$$

denn gerade bei kurzer Einwirkung und hoher Temperatur (etwa 200°), wo auch der Gegendruck des freien Kohlenoxyds größer

---

[1]) XXI. Mitteilung, vgl. die vorstehende Abhandlung.

[2]) W. Hieber u. Mitarbeiter, Ber. **61** (1928), 2421; **63** (1930), 973; **65** (1932), 1093.

wird, bildet sich die Tetracarbonyl-dipyridinverbindung, $Cr(CO)_4Pyr_2$, neben noch unverändertem Hexacarbonyl, während bei längerer Reaktionsdauer und niedrigeren Temperaturen (etwa 150°), namentlich nach nachfolgendem Erhitzen des Pyridin-Carbonyl-Gemisches unter Rückfluß bei gewöhnlichem Druck das der Molybdänverbindung analoge, glänzend karminrote Tricarbonyl-tripyridin-Chrom, $Cr(CO)_3Pyr_3$, entsteht. Die Farbe dieser Pyridincarbonyle vertieft sich, wie bei anderen vergleichbaren Verbindungsreihen[1]), mit abnehmendem CO-Gehalt:

$Cr(CO)_4Pyr_2$	$Cr_2(CO)_7Pyr_5$	$Cr(CO)_3Pyr_3$
gelbbraun	gelbrot	karminrot

Substanzen mit weniger als 3 Mol Kohlenoxyd pro Metall-(Cr-, Mo-)Atom werden aus den Hexacarbonylen nicht erhalten, obwohl sonst gerade mit Pyridin die kohlenoxydärmsten Typen entstehen. Diese enthalten beim Eisen noch mindestens 2, beim Nickel sogar nur $1^1/_2$ Mol Kohlenoxyd pro Metallatom[2]), so daß in der Reihe der Pyridincarbonyle

$$Cr(CO)_3Pyr_3 \longrightarrow Fe_2(CO)_4Pyr_3 \longrightarrow Ni_2(CO)_3Pyr_2$$

gleichzeitig mit der Stabilität der Verbindungen auch die Zahl der pro Metallatom gebundenen Kohlenoxydmoleküle abnimmt. Die Tricarbonylverbindungen des Chroms und Molybdäns sind, im Gegensatz zu den sehr pyrophoren, pyridinsubstituierten Carbonylen der Metalle der Eisengruppe, durch erhebliche Beständigkeit, selbst gegen Luftsauerstoff, ausgezeichnet. Beide Verbindungen sind nach Messungen, die W. Klemm[3]) und Mitarbeiter an unseren Präparaten durchführten, wie die Hexacarbonyle, diamagnetisch; die Pyridin-Stickstoffatome sind daher, ebenso wie die Kohlenoxydmoleküle mit dem Metallatom durch Atombindung verbunden. Es handelt sich somit um einkernige Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 der Metallatome, während bei den genannten Eisen- und Nickelverbindungen Kohlen-

---

[1]) W. Hieber u. F. Leutert, Ber. **64** (1931), 2835.

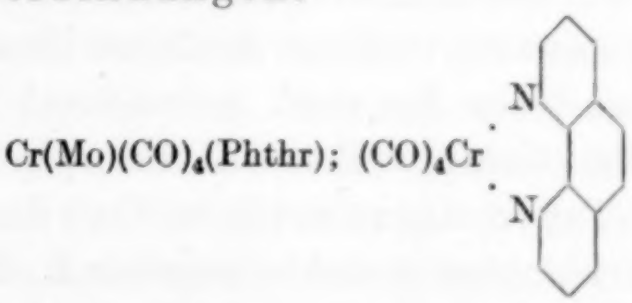
[2]) Das Kobaltcarbonyl muß bei diesem Vergleich infolge seiner dimeren Struktur, die als solche gewisse Besonderheiten mit sich bringt, zunächst ausscheiden, vgl. XVI. Abhandlung über Metallcarbonyle, Ber. **65** (1932), 1091.

[3]) Nach freundlicher Mitteilung von W. Klemm beträgt für $Cr(CO)_3Pyr_3$ $\chi_{Mol} \cdot 10^6$: — 30, für die entsprechende Mo-Verbindung: — 163. Betreffs die Hexacarbonyle vgl. W. Klemm u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931), 17.

oxydbrücken die Bindung zwischen den beiden koordinativ 4wertigen Zentralatomen im Molekül bewerkstelligen[1]).

Im Vakuum über Schwefelsäure, besonders bei höherer Temperatur, geben beide Tricarbonyl-tripyridinverbindungen einen Teil ihres Pyridins ab unter Übergang in die pyridinärmeren Derivate $Mo(CO)_3Pyr_2$ bzw. $Cr_2(CO)_6Pyr_3$, die dann durch erheblich geringere Beständigkeit ausgezeichnet sind. Die schwarzbraune, metallisch glänzende Chromverbindung ist z. B. an der Luft pyrophor. Diese Substanzen besitzen jedenfalls bereits mehrkernige Struktur mit Kohlenoxydbrücken zwischen den koordinativ 6wertigen Metallatomen, z. B. $(OC)_3Cr(CO)_3CrPyr_3$. Mit Pyridin geben sie wieder die ursprünglichen Tripyridinverbindungen zurück.

Wesentlich leichter als mit Pyridin verlaufen, im Sinne der früher[2]) hervorgehobenen Gesichtspunkte, auch bei den Hexacarbonylen die Substitutionsreaktionen mit o-Phenanthrolin. Sie gehen schon bei Einwirkung der Komponenten in indifferenten Lösungsmitteln vonstatten, die jedoch immerhin zur Einleitung und Vervollständigung der Reaktion wesentlich länger und energischer als bei den anderen Carbonylen erhitzt werden müssen. Die Kohlenoxydentbindung ist hierbei, wie allgemein bei den Substitutionen mit o-Phenanthrolin, nicht so weitgehend wie mit Pyridin; denn mit der Festigkeit der Bindung der Aminkomponente nimmt auch diejenige der verbleibenden Kohlenoxydmoleküle zu[3]). Die entstehenden, prächtig kristallisierten und sehr stabilen Substanzen sind Tetracarbonylverbindungen:



In Pyridinlösung verlaufen die Reaktionen wesentlich rascher; mit Molybdäncarbonyl entsteht hierbei eine Pyridin-o-Phenanthrolin-Tricarbonylverbindung, $Mo(CO)_3(Phthr)(Pyr)$, die sich auch aus Tricarbonyl-tripyridin-Molybdän und o-Phenanthrolin (in alkoholischer Lösung) bildet:

$$Mo(CO)_3Pyr_3 + \text{o-Phthr} \rightarrow Mo(CO)_3Pyr\,Phthr + 2\,Pyr.$$

---

[1]) l. c. (Anm. 2, S. 337).
[2]) W. Hieber u. F. Mühlbauer, Ber. **65** (1932), 1082.
[3]) l. c., S. 1084.

Beim Chromcarbonyl führt nur dieser letzte Weg zur Tricarbonylverbindung des gemischten Typs, während das Hexacarbonyl mit o-Phenanthrolin auch in Pyridinlösung lediglich die pyridinfreie Tetracarbonylverbindung gibt. Die Anwesenheit von o-Phenanthrolin bringt eine wesentliche Farbvertiefung gegenüber den Pyridinverbindungen mit sich; eine weitere bathochrome Wirkung tritt schließlich bei den Tricarbonyl-Phenanthrolin-Pyridinverbindungen ein:

$Mo(CO)_3Pyr_3$	$Mo(CO)_4Phthr$	$Mo(CO)_3PhthrPyr$	$Mo_2(CO)_6en_3$
gelb-braun	tiefrot	schwarzrot	blaßgelb

entsprechende Chromverbindung:

karminrot	rubinrot	schwarzrot	—

Das Äthylendiamin hat sich im Verlauf der Untersuchungen der Substitutionsreaktionen der Metallcarbonyle als das für die Kohlenoxydentbindung am schwächsten wirkende Amin erwiesen. Charakteristisch in diesem Sinne ist auch das Verhalten des Molybdäncarbonyls gegenüber Äthylendiamin. Ähnlich wie beim Eisenpentacarbonyl ist für den Eintritt der Reaktion die Anwesenheit von Pyridin erforderlich, außerdem muß im Einschmelzrohr auf über 180° erhitzt werden. Die entstehende Tricarbonylverbindung $Mo(CO)_3en_{1,5}$ ist sehr beständig; ihre blaßgelbe Farbe entspricht der früher hervorgehobenen Regelmäßigkeit, wonach bei gleicher Zahl der Koordinationsvalenzen des Metallatoms (hier = 6) die Äthylendiaminverbindung heller ist als die entsprechende Pyridinverbindung.

Das Verhalten der aminsubstituierten Chrom- und Molybdän-Carbonyle gegen Säuren verdient zunächst insofern besondere Beachtung, als hierbei trotz der stark reduzierend wirkenden, gleichzeitig gebildeten Reaktionsprodukte Salzkomplexe der betreffenden Metalle in ihrer dreiwertigen Oxydationsstufe[1]) entstehen. Daneben tritt unter charakteristischer Kohlenoxyddisproportionierung ein Teil des Hexacarbonyls auf, z. B.:

$$3\,Mo(CO)_3Pyr_3 + 15\,HCl = Mo(CO)_6 + 2[MoCl_6](Pyr\cdot H)_3 + 3\,Pyr\cdot HCl + 3\,CO + 3\,H_2;$$

$$4\,Mo(CO)_3Pyr_3 + 21\,HCl = Mo(CO)_6 + 3[MoCl_6](Pyr\cdot H)_3 + 3\,Pyr\cdot HCl + 6\,CO + 4^1/_2\,H_2;$$

$$3\,Cr(CO)_3Pyr_3 + 15\,HCl + 2\,H_2O = Cr(CO)_6 + 2[CrCl_5(OH_2)](Pyr\cdot H)_2 + 5\,Pyr\cdot HCl + 3\,CO + 3\,H_2.$$

[1]) Vgl. hierzu die Beobachtung von F. Hein, Journ. prakt. Chem. N. F. **132** (1931), 61; Ber. **60** (1927), 749, wonach Cr(I)-Salz mit H_2O unter Überspringung der 2wertigen Stufe sofort Cr(III) gibt: $CrCl + 2\,H\cdot OH = Cr(OH)_2Cl + H_2$.

Die Art der Disproportionierungen (vgl. Gleichungen) hängt ganz von den äußeren Bedingungen, namentlich der Konzentration der zur Zersetzung verwandten Säure ab; insbesondere aber gilt dies auch von den Mengen der bei der Reaktion auftretenden Gase, von denen günstigstenfalls nur 80—85% der Theorie gemessen werden. Das Ausbleiben eines oft wesentlichen Teils an Kohlenoxyd und Wasserstoff beruht nicht — wie bei Eisen und Kobalt-Carbonylverbindungen — auf der Entstehung eines Carbonylwasserstoffes, der beim Molybdäncarbonyl ebensowenig wie beim Nickelcarbonyl nachgewiesen werden konnte; vielmehr kommen hierfür nur noch sekundäre Reaktionen zwischen Kohlenoxyd und naszierendem Wasserstoff in Betracht[1]).

Experimenteller Teil

I. Derivate des Molybdäncarbonyls

Tricarbonyl-tripyridin-Molybdän

2 g Molybdänhexacarbonyl werden in einer „Carbonylapparatur“[2]) mit etwa 6 cm³ reinem, wasserfreiem Pyridin versetzt und in einem Paraffinbad erwärmt. Bei etwa 80—85° tritt die Kohlenoxydentbindung ein, gleichzeitig wird die Lösung gelb, schließlich rot. Die Badtemperatur wird darnach noch 4—5 Stunden auf etwa 135° gehalten, wobei sich — häufig aus der bereits übersättigten Lösung — die gutkristallisierte kanariengelbe Verbindung ausscheidet. Es wird mit wenig Pyridin, zuletzt mit reichlich absolutem Petroläther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Unterm Mikroskop gelbe sechsseitige Prismen, die auch an der Luft beständig sind.

Die Substanz gibt allmählich Pyridin ab, läßt sich aber beim Umkristallisieren aus heißem Pyridin in oft großen, dunkelbraunen Kristallen bequem zurückgewinnen. Auch bei andauerndem Erhitzen in siedendem Pyridin tritt keine oder nur sehr geringe weitere Kohlenoxydabgabe ein.

$Mo(CO)_3(C_5H_5N)_3$	Ber.	Mo	23,02		N	10,07
	Gef.	„	23,00,	22,86	„	9,91.

[1]) Eine Fixierung von Wasserstoff am Metall im gebildeten Hexacarbonyl bzw. Chlorokomplex selber ist zwar prinzipiell nicht ausgeschlossen, da ja hierdurch der Charakter des Metalls nicht wesentlich beeinflußt zu werden braucht; sie erscheint indessen unwahrscheinlich, zumal auch zugleich ein Teil des Kohlenoxyds ausbleibt. Bezüglich der Wasserstoffixierung am Metall in chromorganischen Verbindungen sei auf die interessante Arbeit von F. Hein u. Mitarbeiter, Ber. **62** (1929), 1151; Journ. prakt. Chem. **132** (1931), 66 verwiesen.

[2]) W. Hieber u. Mitarbeiter, Ber. **63** (1930), 978.

Zur Molybdänbestimmung wird bei größeren Einwaagen am zuverlässigsten der Weg über das Sulfosalz eingeschlagen, indem man die Substanz sehr vorsichtig (wegen der Flüchtigkeit des dabei entstehenden Hexacarbonyls) in konzentrierter Salpetersäure löst, nach dem Eindampfen der Lösung mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff sättigt[1]). — Bei Mikrobestimmungen wird im bedeckten Platintiegelchen zunächst vorsichtig trocken erhitzt, darauf mit konzentrierter Salpetersäure (2—3 Tropfen) abgeraucht, geglüht und als MoO_3 gewogen.

Kohlenoxydbestimmung durch Zersetzung mit Brom in der früher beschriebenen Anordnung[2]): 0,5628 g Substanz: 87,9 cm^3 CO (reduz.), ber. 90,6 cm^3. — Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei der Einwirkung des Pyridins auf das Hexacarbonyl gewöhnlich wenig mehr CO frei wird, als theoretisch zu erwarten ist: 0,3202 g $Mo(CO)_6$ lieferten mit etwa 3 cm^3 heißem Pyridin 73,7 cm^3 CO (reduz.), berechnet für 1 Mol 23,2 cm^3.

Einwirkung von Jod auf $Mo(CO)_3Pyr_3$. Jod entbindet im Gegensatz zu Brom kein Kohlenoxyd. Um das entstehende Tricarbonyljodid zu untersuchen, mußte in Benzol, in dem sich die Tripyridinverbindung allerdings nur sehr wenig löst, gearbeitet werden. $Mo(CO)_3Pyr_3$ wird in Benzol aufgeschlämmt und filtriert. Die so erhaltene Lösung versetzt man unter kräftigem Schütteln tropfenweise mit benzolischer Jodlösung, wobei sich das Reaktionsprodukt in grauschwarzen, äußerst feinen, gescherten Nädelchen abscheidet. Die nur in sehr geringer Menge erhaltene Substanz konnte nicht mit Sicherheit identifiziert werden; es liegt jedenfalls ein Perjodid vor, dem nach der Analyse z. B. die komplizierte Formel $Mo(CO)_3(J_3)_3Pyr_3 \cdot 2{,}5\,PyrJ_2$[3]) zugeschrieben werden kann:

Ber. Mo 4,01 J 74,30 N 3,22 Gef. Mo 3,98 J 74,27 N 3,18.

Um die Pyridinabgabe der Tripyridinverbindung festzustellen, wird die Substanz in einer Trockenpistole im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen und hernach noch mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Es tritt eine Dunkelbraunfärbung ein, die Substanz bleibt aber luftbeständig. Mehr als 1 Mol Pyridin wird auch nach mehrtägigem Erhitzen nicht frei.

$Mo(CO)_3Pyr_2$ Ber. Mo 28,40 N 8,28 Gef. Mo 28,51 N 8,40.

Säurereaktionen des Tricarbonyl-tripyridin-Molybdäns

Die Verbindung ist gegen verdünnte Mineralsäuren sehr beständig, erst in der Siedehitze tritt langsam Zersetzung ein. Konzentrierte Salpetersäure zersetzt sofort unter Abscheidung von Hexacarbonyl. Die Reaktionen wurden gewöhnlich mit konzentrierter Salzsäure im Hochvakuum einer Quecksilberpumpe durchgeführt;

[1]) Weiterverarbeitung nach H. u. W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig 1930, S. 313.

[2]) l. c., S. 983.

[3]) Über $J_2 \cdot C_5H_5N$ und ähnliche vgl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 223.

als Reaktionsgefäß dient eine Birne mit Trichteraufsatz zum Einlassen der Säure. Zwischen Reaktionsgefäß und Pumpe befinden sich 2 tiefgekühlte Fallen (— 80°), ein kleines mit festem Ätzkali beschicktes Gefäß zur Absorption des Chlorwasserstoffs und ein Blasenzähler[1]). Die Zersetzung wird durch Erwärmen mit Hilfe eines Paraffinbades eingeleitet. Ist die Reaktion beendigt, so wird das gebildete Gas abgepumpt und analysiert. Hernach wird das in der tiefroten Reaktionslösung vorhandene Hexacarbonyl quantitativ abfiltriert und seine Menge durch eine Molybdänbestimmung genau ermittelt, ebenso stellt man im Filtrat die Menge des entstandenen Molybdänsalzes fest.

Gefunden: Carbonyl-Mo 33,08%; CO 80% d. Th., H 82% d. Th.
„ Mo-Ion 63,8%; Carbonyl-Mo 34,4% vom Gesamt-Mo.

In einem weiteren Versuch wurde mit etwa 60%iger Schwefelsäure zersetzt und in ähnlicher Weise festgestellt, daß 36,81% vom Gesamtmolybdän als Hexacarbonyl, 62,02% als Mo-Ion auftraten.

Es wurde schließlich die Einwirkung von trockenem HCl-Gas auf $Mo(CO)_3Pyr_3$ untersucht. Der Chlorwasserstoff, scharf getrocknet mit P_2O_5, wurde aus einer Quecksilberbürette über die Substanz geleitet. Das Gas wird unter starker Wärmeentwicklung kräftig absorbiert. Nach beendeter Reaktion (Gase abpumpen!) wird die Substanz in Wasser gelöst, vom entstandenen Hexacarbonyl abfiltriert und die Mengen Carbonyl-Molybdän und gebildeten Molybdänsalzes festgestellt.

Gefunden: Carbonyl-Mo 24,3%, Mo-Ion 75,0% vom Gesamt-Mo; CO 84,7% d. Th., H 27,5% d. Th.

Somit begünstigt die Abwesenheit von Wasser bei diesen Zersetzungen die Bildung von Molybdän(III)-salz (S. 340f.).

Zur Identifizierung des gebildeten Molybdänsalzes wurden besondere Versuche mit einer etwas größeren Substanzmenge unter Ausschluß des Luftsauerstoffs angestellt. Das nach dem Eindunsten des Filtrats vom gebildeten Hexacarbonyl erhaltene Substanzgemisch wird durch Waschen mit absolutem Methanol und Äther vom Pyridiniumhydrochlorid befreit und das zurückbleibende rote, reine Molybdänsalz durch Analyse und Eigenschaften als Pyridiniumsalz der Hexachloro-Molybdän(III)-säure erkannt:

$[MoCl_6](C_5H_5N \cdot H)_3$	Ber.	Mo 17,50	Cl 38,77	N 7,66
	Gef.	„ 17,50	„ 38,87	„ 7,72.

[1]) W. Hieber u. H. Vetter, Ber. 64 (1931), 2345; mit Paraffin beschickt!

Führt man denselben Versuch bei Anwesenheit des Luftsauerstoffs durch, so kristallisiert oft erst nach mehrwöchigem Stehen das schon bekannte Pyridiniumsalz der Oxo-pentachloro-Molybdän(V)-säure, $[MoOCl_5](C_5H_5N \cdot H)_2$, in charakteristischen grünen Nadeln. Hierbei tritt also eine weitere Oxydation des Molybdäns ein.

Tetracarbonyl-o-Phenanthrolin-Molybdän

Die Verbindung erhält man beim Erhitzen der äquimolekularen Mengen der Komponenten, Molybdänhexacarbonyl (2,6 g) und o-Phenanthrolin (1,8 g), in höher siedenden Mitteln, z. B. Xylol (20—25 cm³). Bei etwa 90° beginnt langsame CO-Entwicklung unter intensiver Rotfärbung der Lösung, bei 120° geht die Reaktion lebhaft zu Ende. Man kann zweckmäßig auch in tiefer siedenden Mitteln, z. B. absolutem Alkohol, arbeiten, muß aber dann zur Erreichung vollständiger Umsetzung die doppelt molekulare Menge Phenanthrolin verwenden und etwa 2 Stunden unter Rückfluß erhitzen. Die auch an der Luft sehr beständige Substanz wird mit Alkohol und Petroläther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Sie ist löslich in Xylol, Toluol, Benzol u. a., und wird bequem aus heißem Benzol umkristallisiert. Prächtige, intensiv rubinrote, oft zentimeterlange Rhomben und Nadeln mit starkem Oberflächenglanz.

$Mo(CO)_4C_{12}H_8N_2$	Ber.	Mo[1])	24,74	N	7,22
	Gef.	„	24,81, 24,68	„	7,32.

Tricarbonyl-Pyridin-o-Phenanthrolin-Molybdän

Die Verbindung entsteht leicht aus der vorhergehenden beim kurzen Aufkochen mit Pyridin, ebenso auch aus den äquimolekularen Mengen Hexacarbonyl und o-Phenanthrolin in Pyridinlösung. Die Umsetzung tritt bei etwa 80° ein und ist in etwa 2 Stunden beendet. Oft zentimeterlange, stahlblaue Nädelchen und Prismen mit schwarzroter Durchsicht und starkem Oberflächenglanz. Die sehr beständige Substanz ist in organischen Mitteln, auch in Pyridin, kaum löslich.

$Mo(CO)_3(C_5H_5N)(C_{12}H_8N_2)$	Ber.	Mo	21,87	N	9,56
	Gef.	„	21,70	„	9,53.

[1]) Die Molybdänbestimmung (Makro!) wurde bei diesen sehr beständigen Verbindungen über das Sulfosalz durchgeführt (vgl. oben), nicht durch direktes Verglühen und Abrauchen mit Salpetersäure infolge der Schwerflüchtigkeit des o-Phenanthrolins. (Verluste wegen der großen Flüchtigkeit entstandenen Hexacarbonyls, wie auch des MoO_3.)

Tricarbonyl-1,5-Äthylendiamin-Molybdän

Eine Substitution des CO durch Äthylendiamin im $Mo(CO)_6$ wurde erst erreicht, als die Pyridinlösung des Hexacarbonyls mit dem Diamin im Einschmelzrohr längere Zeit auf hohe Temperatur erhitzt wurde. Zur Darstellung bringt man 1 g Hexacarbonyl, 1 cm³ wasserfreies Äthylendiamin und etwa 8 cm³ Pyridin in eine Carius-bombe und schmilzt diese am Hochvakuum ab[1]). Man erhitzt langsam bis auf 195° und hält 6 Stunden lang auf dieser Temperatur. Die nach dem Erkalten erhaltene gelbe Lösung bringt man in eine kleine Carbonylapparatur, erwärmt noch 2—3 Stunden auf 120° und destilliert schließlich im Stickstoffstrom das Pyridin fast vollkommen ab. Die gelbe Substanz wird sodann in Pyridin–Methanol aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Methanol, zuletzt mit Petroläther gewaschen. Blaßgelbes, ziemlich luftbeständiges, feinkristallines Pulver, das in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

$Mo_2(CO)_6(C_2H_4(NH_2)_2)_3$	Ber.	Mo[2])	35,53	N	15,55
	Gef.	„	35,46	„	15,96.

0,1110 g Substanz (Bromzersetzung): 27,56 cm³ CO (reduz.). Berechnet für 3 Mol 27,66 cm³.

II. Derivate des Chromcarbonyls

Tricarbonyl-tripyridin-Chrom

Die große Beständigkeit und Flüchtigkeit des Chromhexacarbonyls erschweren erheblich die Einwirkung von Pyridin bei gewöhnlichem Druck. Die Reaktion wird daher im Einschmelzrohr unter Verwendung von 1 g Chromcarbonyl und 10—15 cm³ Pyridin durchgeführt. Man erhitzt 3—4 Stunden auf 145°. Nach dem Erkalten kristallisieren immer noch wesentliche Mengen des Carbonyls unzersetzt aus. Nach Ablassen des Überdrucks muß daher nochmals unter denselben Bedingungen erhitzt werden. Die so erhaltene klare gelbe Lösung bringt man schließlich in eine kleine Carbonylapparatur, erhitzt noch einige Zeit unter Rückfluß (etwa 120°) und destilliert dann erst im Stickstoffstrom den größten Teil des Pyridins ab. Aus der zuletzt dunkel rotbraunen Lösung kristallisiert die Verbindung in schönen, je nach dem Verteilungsgrad gelbroten bis karminroten Täfelchen und Prismen, die mit Petroläther wie üblich

---

[1]) Vgl. hierzu W. Hieber u. F. Mühlbauer, Ber. **65** (1932), 1089.

[2]) Die Mikroanalyse ist in diesem Fall gut durchführbar, da das Äthylendiamin leicht flüchtig geht und danach vorsichtig mit Salpetersäure abgeraucht werden kann (Platintiegelchen mit Deckel!).

gewaschen werden. Die Substanz ist zwar luftbeständig, gibt aber sehr leicht Pyridin ab (vgl. unten).

$Cr(CO)_3(C_5H_5N)_3$ Ber. Cr 13,95 N 11,26
Gef. „ 13,99 „ 11,12.

Sämtliche Bestimmungen, wie auch viele präparative Versuche, müssen wegen der Kostbarkeit des Chromcarbonyls auf mikrochemischem Wege durchgeführt werden. Dies war mit einiger Übung in allen Fällen möglich. — Die Tripyridinverbindung läßt man hierzu nach dem Abwägen 1—2 Tage zur Abgabe eines großen Teils des Pyridins über konzentrierter Schwefelsäure stehen, danach raucht man sehr vorsichtig im bedeckten Mikroplatintiegelchen mit Salpetersäure ab, wobei Cr_2O_3 entsteht. Behandelt man nämlich die ursprüngliche Substanz direkt mit Salpetersäure, so tritt stets Verpuffung infolge Zersetzung des reichlich entstandenen Pyridiniumnitrats ein. — Zur Stickstoffbestimmung muß die Verbindung in die zuvor schon mit CO_2 gut durchgespülte Apparatur rasch eingebracht werden, da sonst bei zu langem Durchspülen mit CO_2 stets ein Teil des Pyridins flüchtig geht. Man erreicht so leicht, daß bereits innerhalb $^1/_2$—1 Minute nach dem Einbringen der Substanz Mikroblasen vorhanden sind, das Pyridin also vollkommen mitverbrannt wird.

Um die maximal mögliche Pyridinabgabe der Tripyridinverbindung quantitativ festzustellen, wird die Substanz in einer Trockenpistole im Vakuum über Schwefelsäure auf 80° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Sie wird hierbei langsam dunkel, schließlich schwarzbraun, metallisch glänzend und ist alsdann höchst pyrophor. Gleichzeitig sublimieren bei diesem Versuch in geringen Spuren kleine gelbe Kristalle; möglicherweise handelt es sich um ein schwer flüchtiges niedriges reines Chromcarbonyl, dessen genaue Identifizierung jedoch noch nicht möglich war.

0,5108 g $Cr(CO)_3Pyr_3$: Gewichtsverlust 0,1820 g (Berechnet für 1,5 Mol Pyridin: 0,1623 g).

$Cr_2(CO)_6(C_5H_5N)_3$ Ber. Cr 20,43 Gef. Cr 20,90.

Säurezersetzung von Tricarbonyl-tripyridin-Chrom.

Die Zersetzung wurde wie bei den Versuchen mit der entsprechenden Molybdänverbindung mit konzentrierter Salzsäure durchgeführt; die Reaktion tritt erst beim Kochen ein. Aus der zunächst grünen Chrom(III)salzlösung erhält man beim Eindunsten unter Luftausschluß rotviolette Kristalle, die als das schon bekannte $[CrCl_5(OH_2)](C_5H_5N \cdot H)_2$ identifiziert wurden.

0,4412 g Substanz: 0,0572 g Cr_2O_3 (aus Cr-Salz); 0,0314 g Cr_2O_3 [aus $Cr(CO)_6$]; 4,95 cm³ CO; 6,54 cm³ H_2 (reduz.).

Gefunden: Cr-Ion 63,63% und Carbonyl-Cr 34,93% vom Gesamt-Cr; CO 20,6%, H 38,8% d. Th.

Dichrom-pentapyridin-heptacarbonyl

1 g Chromhexacarbonyl werden wie beim früheren Versuch mit nicht mehr als 10 cm³ Pyridin im Einschmelzrohr etwa 5 Stunden

auf 145° erhitzt. Die erhaltene Reaktionslösung wird jedoch hernach nicht mehr unter Rückfluß gekocht, sondern das Pyridin sofort möglichst rasch bei Siedehitze und im N_2-Strom abgedunstet. Die gelbe bis gelbrote Verbindung ist ziemlich luftbeständig.

$Cr_2(CO)_7(C_5H_5N)_5$	Ber. Cr 14,97	N 10,07
	Gef. „ 14,98	„ 10,07.

Tetracarbonyl-dipyridin-Chrom

Man erhitzt 1 g Chromhexacarbonyl und 5 cm^3 Pyridin im Einschmelzrohr etwa 2 Stunden auf 210°. Aus der erhaltenen tiefbraunen Lösung scheidet sich nach dem Abkühlen ein beträchtlicher Teil des Hexacarbonyls unverändert aus. Die Lösung wird in eine kleine Carbonylapparatur filtriert und der größte Teil des Pyridins im Stickstoffstrom rasch abdestilliert. Beim Erkalten kristallisiert die Substanz in stumpfen, gelbbraunen Prismen; die Ausbeute wird durch Zusatz von Petroläther gesteigert. Die Verbindung gibt beim Erhitzen im Vakuum Pyridin ab und wird schwarzbraun. Als Tetracarbonylverbindung wird sie insbesondere dadurch charakterisiert, daß sie beim Versetzen mit methylalkoholischer Lösung von o-Phenanthrolin das typische rubinrote Tetracarbonyl-o-Phenanthrolin-Chrom (vgl. unten) gibt.

39,092 mg Substanz: 9,284 mg Cr_2O_3. — 9,903 mg Substanz: 0,747 cm^3 N_2 (16°, 757 mm).

$Cr(CO)_4(C_5H_5N)_2$	Ber. Cr 16,15	N 8,69
	Gef. „ 16,25	„ 8,86.

Tetracarbonyl-o-Phenanthrolin-Chrom

Die Verbindung entsteht stets beim Erhitzen der äquimolekularen Mengen Hexacarbonyl (0,66 g) und o-Phenanthrolin (0,54 g) in organischen Mitteln wie Alkohol u. a. (4 cm^3), auch in Pyridin (zum Unterschied vom Molybdän!), während 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 120—130°. Die Substanz kristallisiert aus der tiefroten Reaktionslösung beim Erkalten in prächtigen, rubinroten, oft mehrere Zentimeter langen Nadeln oder flachen Prismen von starkem Oberflächenglanz. Sie ist unlöslich in den gebräuchlichen Mitteln und an der Luft durchaus beständig.

12,078, 13,243 mg Substanz: 2,686, 2,893 mg Cr_2O_3[1]). — 5,282 mg Substanz: 0,3724 cm^3 N_2 (19°, 756 mm).

$Cr(CO)_4C_{12}H_8N_2$	Ber. Cr 15,12		N 8,13
	Gef. „ 15,22, 14,95		„ 8,01.

[1]) Mikroanalytisch im Platinschiffchen und Mikromuffel bestimmt; erst in der Muffel vorsichtig verglüht, dann mit HNO_3 abgeraucht.

Tricarbonyl-Pyridin-o-Phenanthrolin-Chrom

Zur Darstellung dieser Verbindung muß man vom Tricarbonyl-tripyridin-Chrom ausgehen. 0,21 g desselben werden mit 0,10 g o-Phenanthrolin vermengt und $^1/_2$ cm³ Pyridin zugegeben. Es tritt sofort Farbvertiefung und Kristallisation der neuen Substanz ein. Man versetzt hierauf mit Methanol, filtriert, wäscht mit Methanol und Petroläther nach und trocknet am Hochvakuum. Feine schwarzrote bis fast schwarze Nädelchen.

28,269 mg Substanz: 5,568 mg Cr_2O_3. — 4,221 mg Substanz: 0,3802 cm³ N_2 (16°, 757 mm).

$Cr(CO)_3(C_5H_5N)(C_{12}H_8N_2)$	Ber.	Cr	13,17	N	10,63
	Gef.	„	13,47	„	10,60

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir ganz besonders der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Ludwigshafen a. Rh., für ihre Unterstützung und die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial.

Heidelberg, *Chemisches Institut der Universität.*

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1934.

Über Metallcarbonyle. XXIII. [1])

Derivate des Wolframhexacarbonyls

Von W. Hieber und E. Romberg

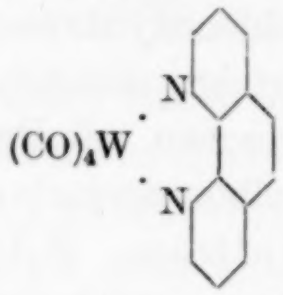
In seinem chemischen Verhalten schließt sich das Wolframhexacarbonyl weitgehend den Hexacarbonylen des Chroms und Molybdäns an. Dies gilt insbesondere von seinen Substitutionsreaktionen, bei denen leicht definierte kohlenoxydärmere Derivate entstehen. Die Kohlenoxydsubstitution erfolgt, ähnlich wie beim Molybdänhexacarbonyl, beim längeren Kochen mit Pyridin unter Rückfluß (116°) und führt dann zu dem gelborangefarbenen, gut kristallisierten Tricarbonyl-tripyridin-Wolfram, $W(CO)_3Pyr_3$. Wie in manchen physikalischen Eigenschaften nimmt aber das Wolframhexacarbonyl auch hier eher eine Mittelstellung zwischen Chrom- und Molybdäncarbonyl ein. So ist es bezeichnend, daß man sehr häufig beim Behandeln mit Pyridin Gemenge der genannten Tricarbonylverbindung mit dem gelben Tetracarbonyl-dipyridin-Wolfram, $W(CO)_4 \cdot Pyr_2$, erhält. Diese Verbindung, die kein Analogon vom Molybdän hat, bekommt man ihrerseits rein durch Aufschluß des Wolframhexacarbonyls mit Pyridin im Einschmelzrohr bei höheren Temperaturen (bis 210°), eine Bildungsweise, die analog derjenigen der entsprechenden Tetracarbonylchromverbindung ist. In beiden Fällen findet wiederum eine weitere Kohlenoxydabspaltung statt, wenn man auf die primär entstehende Tetracarbonylverbindung Pyridin einwirken läßt. Die Farbvertiefung der Pyridincarbonyle mit abnehmendem Kohlenoxydgehalt entspricht gleichfalls den früheren Erfahrungen.

Beim Erhitzen auf 100—120° gibt die Tripyridinverbindung leicht einen Teil des Pyridins ab unter Übergang in pyridinärmere Substanzen, die jedoch keine definierte Zusammensetzung bezüglich ihres Pyridingehaltes aufweisen; ähnlich wie beim $Cr(CO)_3Pyr_3$ erhält man schließlich graue Produkte, die nur noch einen minimalen Pyridingehalt, etwa entsprechend $W_2(CO)_6Pyr$ zeigen. Beim Molybdän konnte hingegen aus der Tripyridinverbindung

[1]) XXII. Mitteilung, vgl. die vorstehende Abhandlung.

durch Pyridinentzug lediglich die Dipyridinverbindung $Mo(CO)_3Pyr_2$ erhalten werden.

Sehr bequem sind ferner vom Wolframhexacarbonyl die zyklisch konstituierten Derivate mit o-Phenanthrolin darzustellen. Ihre Bildung erfolgt bereits bei Einwirkung der Komponenten in indifferenten Mitteln, wie absolutem Alkohol. Vollständig wird sie indessen erst beim Aufschluß im Einschmelzrohr. α,α'-Dipyridyl schließt sich in dieser Hinsicht dem o-Phenanthrolin an, wie es bei der gleichen Stellung der beiden Pyridin-Stickstoffatome in diesen Basen und deren schon bekanntem komplexchemischem Verhalten zu erwarten ist. Die entstehenden, prächtig kristallisierten, sehr stabilen Substanzen sind Tetracarbonylverbindungen, z. B.



Die Substanzen besitzen einen starken Oberflächenglanz. Bezeichnenderweise tritt bei dem tief dunkelgranatroten Phenanthrolinderivat eine deutlich bathochrome Wirkung gegenüber der dunkelkarminroten Dipyridylverbindung in Erscheinung. Dies entspricht den Halochromieregeln auf dem Gebiet der anorganisch-organischen Molekülverbindungen, wonach der Ringschluß stark farbvertiefenden Einfluß[1]) hat, denn die organische Molekülkomponente besteht im Fall des α,α'-Dipyridyls aus 2 einkernigen Ringsystemen, während das o-Phenanthrolin ein 3kerniges kondensiertes Ringsystem darstellt.

In Pyridinlösung erhält man mit o-Phenanthrolin in glatter Reaktion und in völliger Analogie zum Verhalten von Molybdäncarbonyl das nunmehr fast schwarze Tricarbonyl-Pyridin-Phenanthrolin-Wolfram, $W(CO)_3Phthr \cdot Pyr$.

Versuche

Tripyridin-tricarbonyl-Wolfram

1 g Wolframhexacarbonyl wird in der Carbonylapparatur unter Luftausschluß bei aufgesetztem Kühler mit 5 cm^3 wasserfreiem Pyridin versetzt und in einem Paraffinölbad erwärmt. Dabei färbt sich die Lösung erst gelb, dann orange, später rot, und bei etwa 80° beginnt

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 78.

eine leichte Gasentwicklung. Um die Reaktion zu beschleunigen, wird das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt, wobei sich die rote Farbe vertieft. Nicht umgesetztes Wolframcarbonyl, das hierbei in den Kühler sublimiert, wird von Zeit zu Zeit heruntergespült. Die Lösung erhält man etwa 8 Stunden im Kochen. Nach dieser Zeit beobachtet man auch keine Sublimation von $W(CO)_6$ mehr. Beim Abkühlen kristallisiert eine hellorangefarbene Verbindung aus. Diese wird abfiltriert, mit wenig Pyridin und dann mit viel absolutem Petroläther gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Die Verbindung ist relativ luftbeständig, gibt jedoch beim Lagern in verschlossenem Gefäß allmählich etwas Pyridin ab. Aus solchen „verwitterten" Produkten erhält man leicht durch Umkristallisieren aus Pyridin wieder die ursprüngliche reine Tripyridinverbindung.

15,620 mg Subst.: 7,230 mg WO_3;
14,150 mg „ : 1,005 cm³ N_2 (21,5°, 742 mm).
$W(CO)_3(C_5H_5N)_3$ Ber. 36,44 W; 8,32 N Gef. 36,71 W; 8,10 N.

Die Wolframbestimmung wird im bedeckten Mikroplatintiegel durch vorsichtiges Abrauchen mit rauchender Salpetersäure und anschließendes Glühen bei 850° vorgenommen. Die Wägungsform ist WO_3.

Ein quantitativer Versuch, der Verbindung in der Trockenpistole bei 130 bis 140° (Xylol) unter Vorlage von konzentrierter Schwefelsäure Pyridin zu entziehen, ergab zwar eine pyridinärmere Substanz von erst brauner, dann grauer Farbe, jedoch konnte eine definierte Verbindung, auch bei Fortsetzung des Pyridinentzuges bis zur Gewichtskonstanz, nicht isoliert werden:

40,2 mg Subst.: 15,1 mg Gewichtsverlust (1 Mol Pyridin: 6,3 mg);
121,7 mg „ 51,6 mg Gewichtsverlust (1 Mol Pyridin: 19,04 mg).

Dipyridin-tetracarbonyl-Wolfram

Führt man den vorhergehenden Versuch im Einschmelzrohr bei 120—140° durch, so erhält man, auch nach wiederholtem Ablassen des entbundenen Kohlenoxyds, Gemenge der genannten Tricarbonyltripyridinverbindung und des Tetracarbonyl-dipyridin-Wolframs. Bei Anwendung höherer Temperatur (bis 210°) gelangt man zum einheitlichen gut kristallisierten goldgelben Tetracarbonylderivat.

9,187, 8,561 mg Subst.: 4,703, 4,369 mg WO_3; 12,229 mg Subst.: 0,674 cm³ N_2 (20°, 732 mm).
$W(CO)_4(C_5H_5N)_2$ Ber. 40,52 W; 6,17 N. Gef. 40,60, 40,48 W; 6,18 N.

Tetracarbonyl-o-Phenanthrolin-Wolfram

Die Bildung dieser Verbindung aus ihren Komponenten in absolutem Alkohol als Lösungsmittel erfolgt bei gewöhnlichem Druck in der Carbonylapparatur nur recht unvollständig. Man arbeitet

daher im Einschmelzrohr unter Verwendung von 1 g Wolframcarbonyl, 0,6 g o-Phenanthrolin und 10 cm³ absolutem Alkohol, und erhitzt 5 Stunden auf 100°. Beim Abkühlen scheiden sich aus der dunkelroten Lösung die tief dunkelgranatroten großen Kristalle des Tetracarbonyl-o-Phenanthrolin-Wolframs aus, die starken Oberflächenglanz besitzen.

3,576 mg Subst.: 1,701 mg WO_3; 14,352 mg Subst.: 0,763 cm³ N_2 (21°, 747 mm).
$W(CO)_4C_{12}H_8N_2$ Ber. 38,65 W; 5,88 N. Gef. 38,60 W; 6,07 N.

Tetracarbonyl-α,α′-Dipyridyl-Wolfram

1 g Wolframcarbonyl wird mit 0,45 g α,α′-Dipyridyl[1]) und 10 cm³ absolutem Alkohol 3 Stunden im Einschmelzrohr erhitzt. Die Umsetzung ist aber darnach noch nicht beendet. Neben wenigen roten Kristallen ist hauptsächlich Wolframcarbonyl auskristallisiert. Es wird deshalb nach jeweiligem Ablassen des entbundenen Kohlenoxyds noch 2mal 3 Stunden auf 120° erhitzt. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich dann Tetracarbonyl-dipyridyl-Wolfram in fast zentimeterlangen, dunkelkarminroten, stark glänzenden Nadeln aus.

12,247 mg Subst.: 6,301 mg WO_3; 11,333 mg Subst.: 0,626 cm³ N_2 (24°, 737 mm).
$W(CO)_4C_{10}H_8N_2$ Ber. 40,70 W; 6,20 N. Gef. 40,80 W; 6,15 N.

Tricarbonyl-o-Phenanthrolin-Pyridin-Wolfram

Auch bei diesem Versuch wird die vollständige Umsetzung am sichersten im Einschmelzrohr erreicht. Man erhitzt 1 g Wolframcarbonyl mit 0,9 g o-Phenanthrolin und 8 cm³ reinem Pyridin 3 Stunden auf etwa 120°. Das entstandene mikrokristalline Produkt filtriert man im Stickstoffstrom von der tiefdunkelbraunen Lösung ab und kristallisiert es in einer Carbonylapparatur aus Pyridin um. Mikrokristallines, fast schwarzes Pulver.

7,490 mg Subst.: 3,310 mg WO_3; 6,370 mg Subst.: 0,417 cm³ N_2 (18°, 755 mm).
$W(CO)_3(C_5H_5N)(C_{12}H_8N_2)$ Ber. 34,91 W; 7,97 N. Gef. 35,05 W; 7,63 N.

Gesamtüberblick über das chemische Verhalten der Metallcarbonyle

Das chemische Verhalten der Metallcarbonyle läßt sich nunmehr in seiner Gesamtheit dahin zusammenfassen, daß im Eisenpentacarbonyl eine besonders große Mannigfaltigkeit der chemischen Reaktionen dieser Verbindungsklasse, gleichsam wie in einem Brennpunkt, vereinigt ist. Dies ist wesent-

[1]) Herrn F. Hein, Leipzig, sind wir für die Überlassung des α,α′-Dipyridyls zu Dank verbunden.

lich räumlich begründet: Das Eisen vermag 5 Mol Kohlenoxyd maximal zu binden, was valenzmäßig-energetisch, d. h. letzten Endes mit der Elektronenkonfiguration des Eisens zu erklären ist; diese 5 Kohlenoxydmoleküle sind aber räumlich nicht gleich. Das $Fe(CO)_5$ besitzt so ein meßbares Dipolmoment und hat bereits auch gewisse anomale Eigenschaften[1]). Damit steht die Tendenz zur Entstehung des radikalartigen $Fe(CO)_4$, wie sie in der Existenz beständiger Eisencarbonylhalogenide $Fe(CO)_4Halg_2$, und dem Bildungsbestreben des Eisencarbonylwasserstoffs $Fe(CO)_4H_2$ zum Ausdruck kommt, in engstem Zusammenhang. Die große Vielfältigkeit in der Zusammensetzung der amin-, wie alkoholsubstituierten Derivate des Eisencarbonyls ist dadurch bedingt, daß das Metall in diesen Verbindungen die beiden Koordinationszahlen 4 und 6 besitzt[2]). Die Koordinationszahl für die Metalle der Chromgruppe ist dagegen ausschließlich 6, die des Nickels in seinen Kohlenoxydverbindungen 4, und dies fällt zusammen mit der Zahl der gebundenen Kohlenoxydmoleküle in den betreffenden reinen Carbonylen. Die aminsubstituierten Derivate der Hexacarbonyle besitzen daher auch stets einen sehr regelmäßigen Bau, indem an Stelle eines jeden Kohlenoxydmoleküls in den reinen Carbonylen ein anderes (Amin-)Molekül unter Ausbildung einer Stickstoffnebenvalenz tritt[3]). Kobalt steht auch in dieser Hinsicht zwischen Eisen und Nickel, nur vom Eisen und Kobalt existieren auch reine Carbonyle polymerer Struktur mit koordinativ 4- und 6-wertigen Metallatomen[4]), sowie Metallcarbonylwasserstoffe[5]). An sich bestehen somit keine prinzipiellen Unterschiede zwischen dem chemischen Verhalten der Kohlenoxydverbindungen des Eisens und der anderen Metalle dieser Gruppe, namentlich ist das Wesen der Kohlenoxydbindung (Atombindung) immer dasselbe.

---

[1]) Vgl. hierüber die bei W. Hieber u. J. St. Anderson, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 240, zit. Literatur.

[2]) W. Hieber u. Mitarbeiter, z. B. Ber. **63** (1930), 973; **65** (1932), 1082.

[3]) Vgl. dagegen die Verhältnisse beim Eisen, wo bei Substitutionen gleichzeitig ein Abbau zu niedrigeren Carbonylen stattfindet, l. c.

[4]) W. Hieber u. Mitarbeiter, Ber. **63** (1930), 1405; **65** (1932), 1090.

[5]) W. Hieber, Z. Elektrochem. **40** (1934), 158.

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1934.

Eine einfache Nachweismethode für die Bildung komplexer Bleialkalihalogenide

Von H.-J. Born und R. Mumbrauer

Mit 6 Figuren im Text

Eines der interessantesten Ergebnisse, welches die Untersuchungen O. Hahns und seiner Mitarbeiter über das Verhalten kleiner Substanzmengen in Lösungen gegenüber makroskopischen Niederschlägen hatten, ist die Beobachtung der Anreicherung des Bleis im Natrium- und Kaliumchlorid beim Auskristallisieren dieser Salze aus ihren wäßrigen, bleihaltigen Lösungen[1]). Hahn deutete diese Erscheinung als anomale Mischkristallbildung, und in einer Arbeit von Käding[2]) wird wahrscheinlich gemacht, daß es sich zumindest beim Kaliumchlorid um den Einbau eines Alkalibleihalogenidkomplexes handelt. Dieses Ergebnis wird durch eine neuerlich bei Correns durchgeführte Untersuchung von Mehmel und Nespital bestätigt[3]). Sie schließen aus ihren kristallographischen Daten, daß im Kaliumchlorid das Blei als $3\,KPbCl_3 \cdot 1\,H_2O$ gitterblockartig verteilt ist. Wie weit sich dieses Ergebnis auf das Natriumchlorid übertragen läßt, hängt vor allem von der Existenz bzw. Stabilität eines entsprechenden Natriumkomplexsalzes ab. Bei der Durchsicht der Literatur ließ sich ein eindeutiges Bild in dieser Frage nicht gewinnen. Wir haben daher auf anderem Wege als bisher, nämlich mit Hilfe der radioaktiven Indikatorenmethode die Stabilität der Komplexsalze untersucht und uns dabei nicht auf die Systeme mit Natrium- und Kaliumchlorid beschränkt, sondern, um unsere Arbeit den bisherigen Ergebnissen gegenüber möglichst vollständig zu machen, auch das System Ammonium–Bleichlorid geprüft.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß die Löslichkeit von Bleichlorid in Alkalichloridlösungen bei steigender Chloridkonzentration ein Minimum durchläuft, das für Natriumchlorid bei

---

[1]) O. Hahn, Sitz.-Ber. d. preuß. Akad. d. Wissensch., phys.-math. Kl. (1932), II.

[2]) H. Käding, Z. phys. Chem. **162** (1932), 174.

[3]) M. Mehmel u. W. Nespital, Z. Kristallogr., A, **88** (1934), 345.

etwa 0,8, für Kaliumchlorid bei 1,2, für Ammoniumchlorid bei 1,1 normalem Chloridgehalt liegt[1]). Das dem Massenwirkungsgesetz widersprechende Zunehmen der Löslichkeit des Bleichlorids bei höheren Chloridkonzentrationen wird erklärt durch zunehmende Bildung komplexer Bleichloridanionen[2]). Analytische Untersuchungen ergaben dementsprechend, daß in solchen Lösungen als Bodenkörper nicht mehr Bleichlorid, sondern ein Bleialkalichloridkomplexsalz stabil ist. Den Existenzbereich dieser Salze stellte man durch Analyse der bei den verschiedenen Konzentrationen beständigen Bodenkörper fest. Unsere Arbeitsmethode bestand im wesentlichen darin, daß das Verhalten von Bleichlorid als Bodenkörper in mit Bleichlorid gesättigten Alkalichloridlösungen nicht durch chemische Analyse, sondern mit Hilfe eines radioaktiven Indikators für Blei, des Bleiisotops Thorium B, beobachtet wurde. Es wurden Alkalichloridlösungen wechselnder Konzentration hergestellt, mit Bleichlorid gesättigt und mit Thorium B indiziert. Diese Lösungen wurden dann mit einer bestimmten Menge festen Bleichlorids verschieden lange bei konstanter Temperatur (Raumtemperatur = 19°) geschüttelt. Nach der Abtrennung des Bodenkörpers konnte dann durch einfache Aktivitätsmessungen festgestellt werden, wieviel Thorium B vom Bodenkörper aufgenommen worden war, woraus für die Veränderung des Bodenkörpers bestimmte Schlüsse gezogen werden können.

Zwei Vorgänge sind es nämlich, die eine Veränderung des Bodenkörpers bewirken können: 1. die zur Kornvergrößerung führende Umkristallisation des Bleichlorids, die im wesentlichen[3]) von der Löslichkeit des Bleichlorids, d. h. also von der Temperatur und von der Konzentration der Chloridlösung abhängt, und 2. die Umwandlung des Bleichlorids in ein Komplexsalz, die stattfindet, wenn in der betreffenden Chloridlösung das Bleichlorid als Bodenkörper nicht stabil ist. Bei beiden Vorgängen findet folgender Kreislauf des Bleis statt: Blei geht einerseits als Bleichlorid in Lösung, andererseits scheidet es sich entweder als Bleichlorid oder als Komplexsalz wieder aus der Lösung ab. Bei dieser Abscheidung nun wird auch Thorium B mit abgeschieden, der Bodenkörper wird also aktiv.

---

[1]) Vgl. die weiter unten zitierten Arbeiten von v. Ende, Brönsted, Kendall u. Sloan.

[2]) Z. B. C. L. v. Ende, Z. anorg. Chem. **26** (1901), 148.

[3]) Der Einfluß der Korngröße bzw. der Oberfläche dürfte bei der Verwendung eines einheitlichen Ausgangsmaterials für alle Versuche als konstant angenommen werden.

Es galt nun unter solchen Versuchsbedingungen zu arbeiten, daß eine Unterscheidung der Vorgänge möglich wurde. Um den Einfluß der zur Kornvergrößerung führenden Umkristallisation weitgehendst auszuscheiden, wurde das zur Verwendung kommende Bleichlorid vorher viele Stunden mit Wasser geschüttelt. Ferner wurde an Hand der bekannten Löslichkeitskurven die Konzentration der verdünnten und konzentrierten Alkalichloridlösungen so gewählt, daß für jedes untersuchte System die Löslichkeit des Bleichlorids in beiden Chloridlösungen gleich groß war[1]). Dadurch war für die Kornvergrößerung in beiden Fällen der gleiche Effekt zu erwarten. Eine Umwandlung des Bleichlorids in einen neuen Bodenkörper mußte sich dann in den Lösungen höherer Konzentrationen zumindest als zusätzliche Erscheinung bemerkbar machen.

Im einzelnen wurden die Versuche folgendermaßen angeordnet. Die Alkali- bzw. Ammoniumchloridlösungen wurden zunächst durch 15stündiges Schütteln mit Bleichlorid bei Raumtemperatur (19°) gesättigt. Dann wurden je 15 cm³ nach Indizierung mit Thorium B mit einer bestimmten Bleichloridmenge verschieden lange geschüttelt und sofort filtriert. Vom Filtrat wurden 10 cm³ abpipettiert, ihre γ-Aktivität wie die des abfiltrierten Bodenkörpers elektroskopisch bestimmt.

Ergebnisse

1. Kaliumchlorid

Es wurden zwei Lösungen verwendet von 0,4- u. 3-Normalität, die ungefähr gleiches Lösungsvermögen für Bleichlorid besitzen[2]). Die Bleichlorideinwaage betrug 500 mg. Das Ergebnis ist in Fig. 1 dargestellt. Hierbei ist wie auch in den folgenden Figuren als Abszisse die Schütteldauer und als Ordinate die vom Bodenkörper aufgenommene Thorium B-Menge aufgetragen.

In der verdünnten Lösung (Kurve 1) bleibt die vom Bodenkörper in 2 Stunden aufgenommene Menge Thorium B unter 5%; in der konzentrierten Lösung steigt sie dagegen rasch an: nach einer halben Stunde sitzen schon nahezu **80%** des gesamten Thorium B am Bodenkörper. Die Austauschgeschwindigkeit des Bleis im Bodenkörper mit dem Blei in der Lösung infolge Umkristallisation des Bleichlorids sollte in beiden Lösungen dieselbe sein, da ja die Blei-

---

[1]) Die Konzentrationswerte lagen also zu beiden Seiten des erwähnten Minimums der Löslichkeitskurven.

[2]) Vgl. z. B. C. L. v. Ende, Z. anorg. Chem. **26** (1901), 148.

chloridlöslichkeit, wie noch einmal betont sei, gleich ist. Der Verlauf der Kurve 2 läßt sich daher nur einer Umwandlung zuordnen, die mit viel größerer Geschwindigkeit als die Kornvergrößerung des Bleichlorids vor sich geht.

Die geringe Thorium-B-Aufnahme durch den Bodenkörper in der 0,4 n-Lösung, die schon nach kurzer Zeit einen Sättigungswert (5%) erreicht, wird hauptsächlich einem Oberflächenaustausch des Thorium B mit Bleiionen der festen Phase zuzuschreiben sein. Die Kornvergrößerung, die sich durch ein stärkeres Ansteigen der vom Bodenkörper aufgenommenen Thorium B-Menge bemerkbar machen müßte, ist demnach bei dem verwendeten Präparat sehr gering.

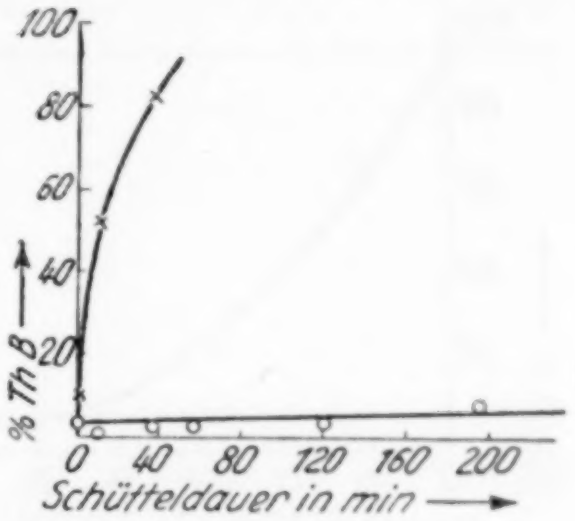


Fig. 1. Verhalten von Bleichlorid in verdünnter (Kurve 1 = ⊙) und in konzentrierter (Kurve 2 = ×) Kaliumchloridlösung

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß der steile Anstieg der Kurve 2 (Fig. 1) keineswegs besagt, daß das ursprünglich als Bodenkörper vorhandene Bleichlorid sich in entsprechendem Maße in das Komplexsalz umgewandelt hat[1]). Die Umwandlung über den gelösten Zustand bewirkt, daß bei der im Verhältnis zum gelösten Blei großen Menge an Bodenkörper bereits durch eine teilweise Umwandlung das in Lösung befindliche Thorium B zu hohem Prozentsatz aus der Lösung entfernt wird. Da dieser Vorgang sich stetig wiederholt, solange noch instabiler Bodenkörper vorhanden ist, kann der Betrag, in dem das Thorium B mit Blei abgeschieden wird, den dem endgültigen Gleichgewicht entsprechenden Wert überschreiten, es kann zu fast vollständiger Entfernung des Thorium B aus der Lösung kommen. In diesem Falle wird sich das endgültige Gleichgewicht, bei dem die Verteilung des Thorium B dem Verhältnis der makroskopischen Mengen Blei in Lösung / Blei im Bodenkörper entsprechen muß, erst durch nachträgliche Umkristallisation des neuen Bodenkörpers einstellen.

Die angegebene Deutung des Ergebnisses kann nun durch eine weitere Versuchsreihe leicht nachgeprüft werden. Führt nämlich die Behandlung von Bleichlorid mit konzentrierten bleigesättigten

[1]) Vgl. dazu die weiter unten beschriebenen Versuche mit vorbehandeltem Bleichlorid.

Kaliumchloridlösungen zur Bildung eines neuen Bodenkörpers, so kann man diese Umwandlung durch eine Vorbehandlung des Bleichlorids mit einer noch nicht mit Thorium B indizierten Lösung einleiten. Schüttelt man dann über eine bestimmte Zeitdauer mit indizierter Lösung weiter, so sollte die nunmehr vom Bodenkörper aufgenommene Menge Thorium B um so geringer sein, je weiter infolge der Vorbehandlung die Umwandlung in den neuen Bodenkörper fortgeschritten ist, da dieses zu einer Verringerung der die Abscheidung des Thorium B bestimmenden Umwandlungsgeschwindigkeit führen muß. Es wurden also 500 mg Bleichlorid mit 10 cm³ 2 n-bleigesättigter Kaliumchloridlösung verschieden lange geschüttelt, dann 5 cm³ einer gleichen, aber indizierten Lösung zugesetzt und jedesmal noch 1 Stunde weiter geschüttelt. Die Ergebnisse zeigt Fig. 2.

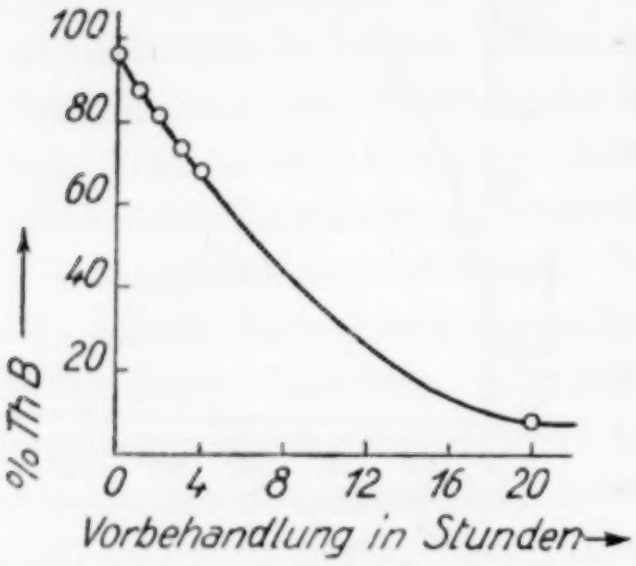


Fig. 2. Verhalten von verschieden lange vorbehandeltem Bleichlorid in konzentrierten Kaliumchloridlösungen

Auf der Abszisse ist die Dauer der Vorbehandlung, auf der Ordinate die aufgenommene Thorium B-Menge aufgetragen. Je länger das Bleichlorid vorbehandelt war, je weiter also seine Umwandlung vorgeschritten war, um so geringer ist die in der Zeiteinheit aufgenommene Thorium B-Menge, d. h. die Umwandlungsgeschwindigkeit. Ferner finden die Erwägungen von S. 357 hiermit eine gute Bestätigung. Denn auch nach mehrstündigem Schütteln werden weiterhin große Mengen Thorium B vom Bodenkörper aufgenommen. Den steilen Anstieg (in $^1/_2$ Stunde 80%) in Fig. 1 entspricht also keineswegs eine gleich große (80%ige) Umwandlung des Bodenkörpers. Im Falle vollständiger Umwandlung sinkt die Umwandlungsgeschwindigkeit auf einen Wert, der ähnlich dem für Bleichlorid in verdünnter Kaliumchloridlösung gefundenen ist und der Umkristallisation bzw. dem Oberflächenaustausch des neuen Bodenkörpers zugeordnet werden darf.

Diese Ergebnisse bedeuten, daß in konzentrierten Kaliumchloridlösungen nicht das Bleichlorid, sondern ein Komplexsalz als Bodenkörper stabil ist. Sie bestätigen also in einfachster Weise die Ergebnisse der sorgfältigen Untersuchungen von Wells[1]),

[1]) H. L. Wells, Z. anorg. Chem. **3** (1893), 207.

Brönsted[1]), Demassieux[2]) und Kendall[3]), die übereinstimmend den Existenzbereich zweier Komplexsalze in höhernormalen Kaliumchloridlösungen festlegten.

2. Ammoniumchlorid

Ein sehr ähnliches Ergebnis hatten die Untersuchungen des Systems Ammoniumchlorid–Bleichlorid. Bei 500 mg Bleichlorideinwaage und 15 cm³ Lösung wurden die Konzentrationen von 0,5- und 3-Normalität untersucht[4]). Die erhaltenen Kurven zeigt Fig. 3.

In verdünnter Lösung wurden auch bei diesem System selbst bei 300 Minuten Schütteldauer nur etwa 10% des Thorium B aufgenommen. In konzentrierter Lösung findet man dagegen den Anstieg bis 98% nach 300 Minuten. Hier dürfte nach den vorliegenden Löslichkeitsbestimmungen die abgeschiedene Thorium B-Menge im endgültigen Gleichgewicht entsprechend dem Verhältnis Blei in Lösung/Blei im Bodenkörper maximal 95% betragen (1 Liter 3n-Ammoniumchloridlösung löst 1,8 g Bleichlorid). Das Überschreiten dieses Betrages sowie der außerordentlich steile Anstieg ist durch die bereits auf S. 357 angeführten Erwägungen über den Umwandlungsmechanismus zu erklären (vgl. auch die Ergebnisse nach Fig. 4). Das beschriebene Verhalten des Bleichlorids darf genau wie beim Kaliumchlorid gedeutet werden: In verdünnter Ammoniumchloridlösung ist das Bleichlorid stabil, in konzentrierter dagegen findet Umwandlung in ein Komplexsalz statt.

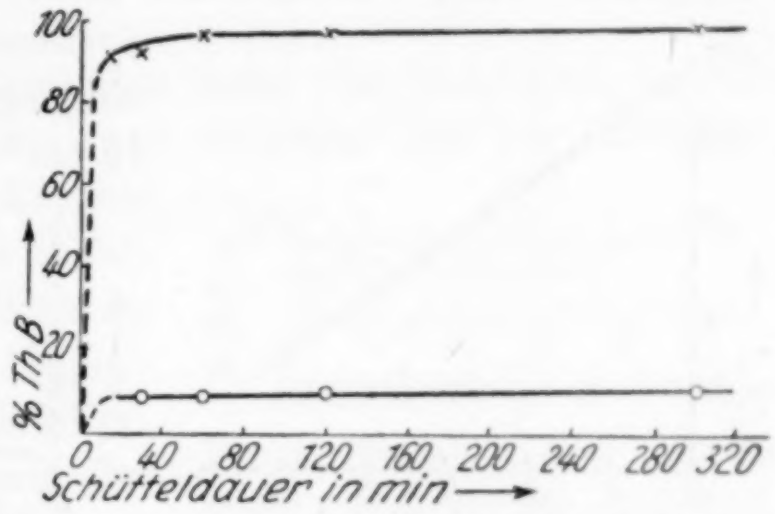


Fig. 3. Verhalten von Bleichlorid in verdünnter (⊙) und in konzentrierter (×) Ammoniumchloridlösung

Wie beim Kaliumchlorid konnte auch hier das Ergebnis durch Versuche gestützt werden, bei denen das Bleichlorid mit Ammoniumchloridlösung vorbehandelt worden war. Fig. 4 zeigt die entsprechende Kurve.

---

[1]) I. N. Brönsted, Z. phys. Chem. **80** (1912), 213.

[2]) N. Demassieux, Compt. rend. **158** (1914), 183.

[3]) I. Kendall u. C. H. Sloan, Journ. Am. chem. Soc. **47** (1925), 2306.

[4]) Vgl. dazu die Löslichkeitskurven z. B. bei I. N. Brönsted, Z. phys. Chem. **77** (1911), 129.

Das allgemeine Ergebnis ist demnach wieder in Übereinstimmung mit den bisherigen Feststellungen über die Existenz von Ammoniumchlorid–Bleichlorid–Komplexsalzen: BRÖNSTED[1]), wie DEMASSIEUX[2]) und KENDALL[3]) fanden, daß bei Zimmertemperatur in konzentrierteren Lösungen das Komplexsalz, $NH_4Cl \cdot 2\,PbCl_2$, beständig ist.

3. Natriumchlorid

Die Untersuchung dieses Systems gab ein von den bisher beschriebenen völlig verschiedenes Bild. Unter den bei den anderen Systemen vorliegenden Versuchsbedingungen (500 mg Einwaage und 15 cm³ Lösung) zeigte sich, daß

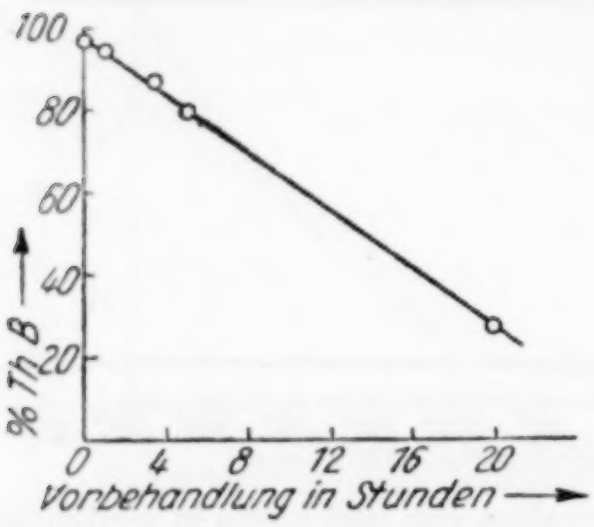


Fig. 4. Verhalten von verschieden lange vorbehandeltem Bleichlorid in konzentrierten Ammoniumchloridlösungen

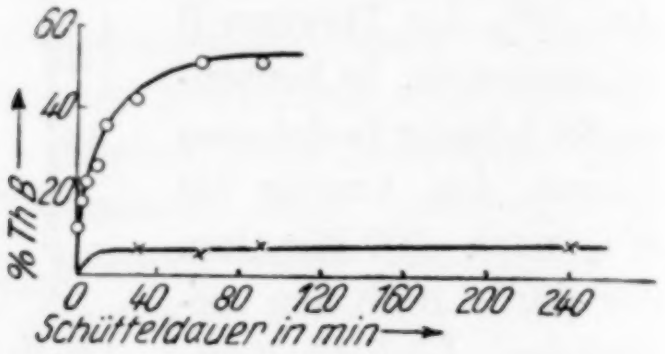


Fig. 5. Verhalten von Bleichlorid in konzentrierter Natriumchloridlösung

beim Schütteln mit 3 n-Natriumchloridlösung selbst nach 240 Minuten Schütteldauer erst 7,5 % ThB vom Bodenkörper aufgenommen worden waren, d. h. innerhalb der Fehlergrenze nicht mehr als in verdünnten Lösungen (vgl. Fig. 5, Kurve ×).

Wir versuchten nun durch eine Vergrößerung des Verhältnisses Blei im Bodenkörper / Blei in der Lösung einen etwa übersehenen Effekt zu verdeutlichen. Bei 3 g Bleichlorideinwaage in 10 cm³ Lösung war auch tatsächlich die im ersten auf dem Oberflächeneffekt beruhenden und daher rasch verlaufenden Teil des Austausches aufgenommene ThB-Menge entsprechend größer, wie Kurve ⊙, Fig. 5 zeigt. Das bei den anderen Systemen gefundene charakteristisch verschiedene Verhalten des Bleichlorids in konzentrierten Lösungen und in verdünnten Lösungen konnte aber auch unter diesen Bedingungen nicht gefunden werden. Nach 60 Minuten

---

[1]) I. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. **77** (1911), 129.
[2]) N. DEMASSIEUX, Compt. rend. **156** (1913), 892.
[3]) I. KENDALL u. C. H. SLOAN, l. c.

Schütteldauer saßen in der konzentrierten Lösung z. B. 21,5, in der verdünnten Lösung 22 % des ThB am Bodenkörper[1]). Man hat hier augenscheinlich in beiden Fällen nur den bei den anderen Systemen in verdünnten Lösungen beobachteten Oberflächenaustausch vorliegen.

In Übereinstimmung hiermit ergaben die Versuche mit vorbehandeltem Bleichlorid, daß die Vorbehandlung ohne jeden Einfluß ist (vgl. Fig. 6). Bei diesen Versuchen wurde zur Verdeutlichung des event. vorhandenen Effektes ebenfalls mit größeren Mengen Bodenkörper gearbeitet.

Die beschriebenen Ergebnisse beim Natriumchlorid bedeuten, daß die Austauschgeschwindigkeit zwischen Blei im Bodenkörper und Blei in der Lösung in konzentrierten Lösungen gleich der in verdünnten Lösungen ist. Sieht man von dem nach den beim Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid erhaltenen Ergebnissen ganz unwahrscheinlichen Fall ab, daß die Kornvergrößerung und die Umwandlung in ein etwa bestehendes Komplexsalz mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen, so muß man schließen, daß ein Komplexsalz in konzentrierten Natriumchloridlösungen als Bodenkörper nicht beständig ist. Damit dürfte eine Entscheidung zwischen den sich widersprechenden früheren Ergebnissen möglich sein: das von KENDALL[2]) bestimmte Komplexsalz, $NaCl \cdot 2PbCl_2$, existiert sicher nicht, vielmehr sind die Ergebnisse von DEMASSIEUX[3]) und DEACON[4]), die kein Komplexsalz finden, bestätigt.

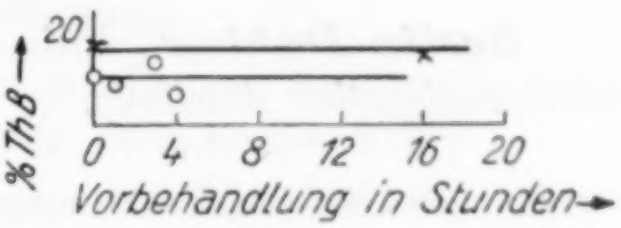


Fig. 6. Verhalten von verschieden lange vorbehandeltem Bleichlorid in konzentrierter Natriumchloridlösung (2 Versuchsreihen, ○ und ×, mit verschiedenen Bleichloridpräparaten)

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Methode der radioaktiven Indikatoren wurde das Verhalten von Bleichlorid als Bodenkörper in mit Bleichlorid gesättigten Natriumchlorid-, Kaliumchlorid- und Ammoniumchloridlösungen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden in folgender Weise gedeutet:

[1]) Bei 2 g Bleichlorid und 10 cm³ Lösung. Die Unterschiede der genannten Werte gegenüber denen der Fig. 5 liegen auch darin begründet, daß aus äußeren Gründen ein anderes Bleichloridpräparat verwendet werden mußte.

[2]) I. KENDALL u. C. H. SLOAN, l. c.

[3]) N. DEMASSIEUX, Compt. rend. **156** (1913), 892.

[4]) G. E. R. DEACON, Journ. chem. Soc. **1927**, S. 2063.

In höher konzentrierten Kaliumchlorid- und Ammoniumchloridlösungen finden Umwandlungen des Bleichlorids in Komplexsalze statt. Völlig abweichendes Verhalten des Bleichlorids in Natriumchloridlösungen erweist, daß hier das Bleichlorid als Bodenkörper stabil ist und entgegen den Angaben von KENDALL und in Übereinstimmung mit DEMASSIEUX und DEACON ein festes Komplexsalz nicht besteht.

Die Versuchsergebnisse lassen eine Beschreibung derartiger Umwandlungsvorgänge zu.

Herrn Professor O. HAHN danken wir herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Berlin-Dahlem, *Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1934.

Ursachen wechselnder spezifischer Gewichte und Veränderungen der Bleioxyde durch Verreiben und Konstantdruckbeanspruchung

Von Josef Hoffmann

I. Bleioxydmodifikationen

Die sorgfältigsten Bestimmungen der Dichten ergaben für rhombisches gelbes Bleioxyd 9,64, für rotes, tetragonales 9,35[1]).

Rhombisches, gelbes Bleioxyd zeigte nach eigenen Überprüfungen Schwankungen des spezifischen Gewichtes von 9,3002—9,5102, entsprach somit dem Durchschnittswert 9,4052, während tetragonales, rotes Bleioxyd von 8,7211—9,1362 variierte und den Mittelwert 8,9286 ergab. Bezüglich andersfarbiger Arten wird auf Bleioxyde verwiesen, die aus Bleiacetat erhältlich sind. Die Schwankungen des spezifischen Gewichtes können auf zwei Umstände zurückgeführt werden:

a) Die gelbe und rote Bleioxydform treten sehr häufig nebeneinander auf und lassen sich infolge ihrer Gewichtsunterschiede nur schwer quantitativ trennen.

b) Auch dann, wenn die Bedingungen für die Gewinnung der einfachen Oxydform eingehalten werden, verändern die Reaktionsprodukte im geringen Maße ihr Bleisauerstoffverhältnis.

Technische Gewinnung möglichst einheitlicher Produkte

Als Ausgangsmaterialien wurden sowohl zerlegbare Bleiverbindungen, wie auch metallisches Blei benützt. Im hiesigen Technologischen Gewerbemuseum ging versuchsweise Ingenieur K. Knittler von zerstäubtem Bleimetall aus, das in rotierenden Eisentrommeln gleichmäßig erhitzt wurde. Wiewohl das ständig abscheuernde pulverige Oxyd nichtoxydierte Bleikernbildung verhinderte, variierte das erhaltene Oxyd trotzdem.

---

[1]) E. Cohen u. N. Addink, Z. phys. Chem. A, **168** (1934), 188.

Schlämmversuche

Um festzustellen, worin die Änderungen des spezifischen Gewichtes beruhen, wurden vom Verfasser Schlämmversuche vorgenommen, bei denen mehrfach übereinandergeschaltete, gläserne Standgefäße mit je einem absperrbaren, bodennahen Hahn benützt wurden. Bereits in der ersten Schlämmphase traten verschiedene Farbschichten zutage. Durch wiederholtes Schlämmen wurden verschiedene Farbstufen mit geändertem spezifischem Gewicht erhalten:

Gelb, Rötlichgelb verschiedener Rottönung, Braun, Grau und Schwarz.

Bei länger ausgedehntem Schlämmverfahren traten auch $Pb(OH)_2$-Sedimente auf, weshalb die Trennung mit dreifach destilliertem H_2O und möglichst rasch ausgeführt wurde.

Kondensationsformen des Bleioxydes

Die Abhängigkeit der Oxydfärbung vom Erhitzen und Abkühlen, die Entstehung des gelben Oxydes aus dem Oxynitrat $Pb_3O(NO_3)_2$, dagegen des roten aus dem sechsbasischem Salz $Pb_6H_2N_2O_{12}$ scheint mir dafür zu sprechen, daß die spezifisch leichteren Rotmolekeln durch Kondensation der Gelbmolekeln entstehen.

Farbenveränderung durch Erhitzen

Wird rhombisches Bleioxyd vorsichtig an der Luft erhitzt, so verfärbt es sich gelbbraun, ab 550° wird es gelb.

Wird rhombisches Bleioxyd mit einer Lauge von der Konzentration $3\,KOH : 4\,H_2O$ behandelt, so tritt Plumbitumsetzung ein, die aus heißer Lösung dunkelrosa bis paradiesapfelrotes Oxyd fällt. Stärkere Laugen vertiefen die Rotfärbung, doch halten die Präparate beim Waschen mit heißem H_2O hartnäckig Lauge zurück; Waschen mit kaltem H_2O lichtet sie gegen rosenrot. Bei 300° verändert das getrocknete Pulver seine Färbung gegen ziegelrot; noch bei 500° kann der Valenzwechsel des Bleiatomes nachgewiesen werden. Mit HCl versetzte KJ-Kriställchen erbringen Jodausscheidungen.

II. Druckbeanspruchung der Bleioxyde

Hierbei wurden die Pulverproben unter Konstantdrucken zu Pastillen gepreßt bis keine sichtliche Veränderung mehr beobachtbar war.

A. Konstantdruckbeanspruchung

Probe	Pulverfärbung	Druckveränderungen bei kg-Drucken/cm²
1	Pb_2O samtschwarz	5000 cm² Metallglanz, 12000 cm² Abscheidung zusammengeschlossener Bleianteile
2	PbO gelb	1000 cm² gelichtet, 2000 cm² gelblich-fleischfarbig, 3000 cm² schmutzig lichtgelb; darüber hinaus ohne Änderung
3	PbO rot	1000 cm² gelbrot, 2000 cm² rotgelb; darüber hinaus ohne Änderung
4	PbO gelblichrötlich (Rot- u. Gelboxyd)	1000 cm² gelichtet, 3000 cm² schmutzigfarbig, 12000 cm² graufleischfarbig
5	Pb_3O_4 leuchtendrot . . .	Bis 12000 cm² unverändert, darüber gelbrot
6	PbO_2 schwärzlichgraubraun	2000 cm² braunrötlich, 1200 cm² braunrötlich

An gelben Bleioxyden entstanden auch schon bei Drucken unterhalb 1000 cm² leichte Verfärbungen; die in der Tabelle angeführten sind innerhalb eines Zeitraumes von 1—3 Stunden unverändert geblieben.

B. Veränderungen durch Verreiben pulveriger Oxyde

1. Schwarzes Bleisuboxyd, auf Papier verrieben, wird grau. Ähnlich verhält es sich zwischen Porzellan. In der Reibschale scheidet es leicht metallisches Blei ab.

2. Gelbes Bleioxyd lichtet[1]) vorerst beim Verreiben (unglasierte Porzellanschale), verändert hierauf gegen bräunlich und wird schließlich grau bis schwärzlich. Verstärkte Pistillendrucke scheiden Blei aus.

3. Rotes Bleioxyd verändert verrieben, zunächst gelblich, dann grauschwärzlich und scheidet schließlich metallisches Blei aus.

4. Orangegefärbtes Bleioxyd lichtet bei gleicher Behandlung, wird hierauf mißfarbig und hinterläßt Bleirückstände.

5. Mennige, hellrot, verändert in der Reihenfolge: orangestichig, rotorange, rotbraun, braun, braunschwärzlich, spiegelnde Rückstände. Orangegefärbtes (aus PbO hergestelltes, somit nicht 100% Pb_3O_4 enthaltendes, sowie lange belichtetes, ursprüngliches Rotpräparat) veränderte rascher als rote Kristallmennige.

[1]) Vgl. hierzu: Ullmann, Enzykl. techn. Chem. II, 711: PbO, aus $Pb(OH)_2$ und 10%iger NaOH, beim Reiben gelbbraun; Dammer, Handb. anorg. Chem. II, 2, 522. Gelbes PbO bei Druck dunkel, gelbrot. G. Tammann, Naturwissensch. **20** (1932), 958; R. Ruer, Z. anorg. Chem. **50** (1906): Gelbes Bleioxyd wird beim Verreiben gelbbraun, bei 550° gelb. Abegg, Handb. III, 2. Teil, Bräunliches PbO über 620° wieder hellgelb.

6. Bleidioxyd, von schwärzlich graubrauner Färbung, verfärbte: rötlich, bräunlich, schwärzlich, metallglänzend.

Während käufliche Präparate gegenüber eigenen Darstellungen keine besonderen Unterschiede ergaben, veränderten Rotbleioxyde, aus essigsauren Salzen gewonnen, in zwei Phasen:

a) Gelbverfärbung; bei starken Pistillendrucken nur stark lichtbrechend.

b) Farbenwechsel von rotbraun nach oliv, gegen gelbgrün und grauglänzend.

Auf Grund der verschiedenen Herstellungsweise der gelben und roten Bleioxydmodifikationen betrachte ich das rhombische, gelbe Oxyd als Pb_3O_3 bzw. dessen Polymerisation, das rote als Pb_6O_6 bzw. $(Pb_6O_6)_m$. Die Farbenveränderung der reinen Rotformen spricht dafür, daß sie bei Druckbeanspruchung in Pb_3O_3 zerlegt werden. Aus diesem Grund lassen sich die farbigen Änderungen der verschiedenen Farbveränderungen zurückführen:

Vermutliche Veränderung des Rotoxydes:

Pistillendrucke bzw. ab 1000 kg/cm²-Konstantdrucke:

$$\underset{\text{rot}}{Pb_6O_6} = 2\,\underset{\text{gelb}}{Pb_3O_3}.$$

Ursache, daß keine homogene Färbung entsteht, ist darin gelegen, daß das entstandene Gelboxyd sich verändert.

Vermutliche Veränderung des Gelboxydes:

Beim Verreiben:

$$Pb_3O_3 = \underset{\text{schwarz}}{Pb_2O} + \underset{\text{braun}}{PbO_2}.$$

Zusammenfassung

Das wechselnde spezifische Gewicht des Bleioxyds wurde auf schwer trennbare verschiedenfarbige Modifikationen zurückgeführt und festgestellt, daß innerhalb der Temperaturgrenzen, die zu einfachen Bleioxyden führen, gleichzeitig auch wechselnde Bleisauerstoffbindungen entstehen. Die Veränderlichkeit der Bleioxyde durch Verreiben sowie durch Druckbeanspruchung wurde beschrieben und im wesentlichen darauf zurückgeführt, daß sie chemischen Umwandlungen unterliegen und die entstandenen, verschiedenfarbigen Reaktionsergebnisse Farbenveränderungen hervorbringen. Bei Druckbeanspruchung des Rotbleioxyd wird die Oxydmolekel in Gelbbleioxydmolekel zerlegt.

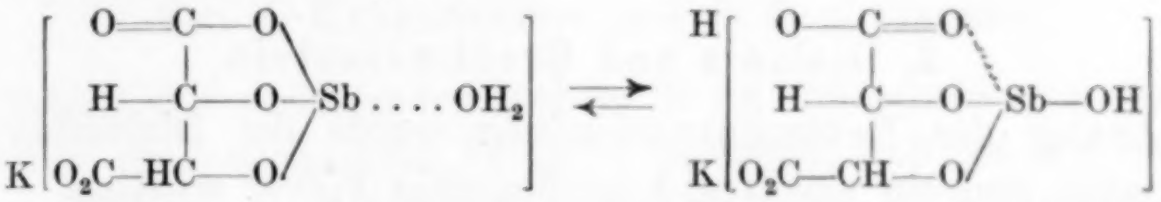
Wien, *Chemisches Institut des Technologischen Gewerbemuseums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1934.

Komplexsalze des Brechweinsteins

Von J. V. Dubský und T. Berger

Hans Reihlen und Erich Hezel[1]) schlugen für den Brechweinstein diese Formulierung vor:



da sie unter anderem die Tatsache erklärt, warum Brechweinstein, der nicht hydrolysiert, dennoch sauer reagiert.

Wir haben uns überzeugen können, daß man das K-Ion substituieren kann bei der Einwirkung verschiedener Ammoniakate.

Das Hexamminsalz reagiert mit wäßriger Lösung des Brechweinsteins sofort unter Bildung eines gelben Niederschlages dieser Zusammensetzung $[C_4H_4O_7Sb]_2[Co(NH_3)_6]Cl + 4H_2O$.

Ähnlich reagiert auch das Diolsalz unter Bildung eines violetten Niederschlages

$$[C_4H_4O_7Sb]_4\left[(NH_3)_4Co\overset{\cdot OH\cdot}{\underset{OH}{:}}Co(NH_3)_4\right] + 3H_2O;$$

das Tetrolsalz gibt ein rosa Pulver

$$[C_4H_4O_7Sb]_4\left[(H_2O)_2Co\left(\overset{HO\cdot}{\underset{HO}{:}}Co\ en_2\right)_2\right] + 4H_2O,$$

das Hexolsalz ein braunes Pulver

$$[C_4H_4O_7Sb]_3\left[Co\left(\overset{OH\cdot}{\underset{OH}{:}}Co\ en_2\right)_3\right](NO_3)_3 + 5^1/_2H_2O.$$

Man kann diese Salze auch zum qualitativen Nachweis von Brechweinstein verwenden. Wir haben diesen Versuch mit dem Diolsalz gemacht.

Zu einem Tropfen der Probe setzt man einen Tropfen der Diollösung zu. Es entsteht sofort eine violette Trübung.

Erfassungsgrenze: 0,25 mg.

Verdünnungsgrenze: 1 : 200.

---

[1]) Lieb. Ann. **487** (1931), 213; vgl. K. Bodendorf, Pharm. Presse **38**, Wiss.-prakt. Hefte 8—9, 1933.

Experimenteller Teil

1. Hexamminsalz und Brechweinstein

1 g Hexamminsalz wurde in 20 cm³ Wasser gelöst und eine Lösung von 3,5 g Brechweinstein in 100 cm³ Wasser zugefügt. Es fallen sofort gelbe, feine Nädelchen aus. Nach 24 Stunden wurden sie abfiltriert und an der Luft auf Ton getrocknet.

	Sb : Cl : N	1 : 0,496 : 3,11		
Gefunden:	28,30% Sb	4,15% Cl	10,31% N	8,00% H_2O
Berechnet:	29,06% „	4,29% „	10,17% „	8,71% H_2O

Antimon wurde nach der Methode von FEIGL[1]) bestimmt.

2. Diolsalz und Brechweinstein

Analog der Hexamminverbindung wurde die Diolverbindung hergestellt und ein violettes, kristallinisches Pulver erhalten.

	Sb : N	1 : 2,012	
Gefunden:	32,46% Sb	7,62% N	3,27% H_2O
Berechnet:	32,47% „	7,58% „	3,65% „

3. Tetrolsalz und Brechweinstein

Das analog hergestellte Tetrolsalz ist ein kristallinisches rosa Pulver.

	Sb : N	1 : 1,97	
Gefunden:	27,24% Sb	6,30% N	3,61% H_2O
Berechnet:	27,76% „	6,47% „	4,16% „

4. Hexolsalz und Brechweinstein

Das analog hergestellte Hexolsalz ist ein braunes kristallinisches Pulver.

	Sb : N	1 : 5,00	
Gefunden:	19,54% Sb	11,67% N	4,93% H_2O
Berechnet:	19,62% „	11,43% „	5,39% „

[1]) F. FEIGL, Z. analyt. Chem. **64** (1924), 41.

Brünn *(Brno), Institut für analytische Chemie der Masaryk-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1934.

Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. XV.

Vorgänge, welche beim Fällen von $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$- oder $SO_4^{\prime\prime}$-Ionen als Bariumsulfat oder als Bleisulfat verlaufen

Von Z. Karaoglanov und B. Sagortschev

Zweck der vorliegenden Arbeit ist zu untersuchen: 1. Welche Ursachen die unerwartete Tatsache bedingen, daß bei der fraktionierten Fällung von $Ba(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 für die Zusammensetzung der Niederschläge verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem man ihre Zusammensetzung nach der Menge des Bariums oder nach der Menge des Bleis in den Filtraten berechnet[1]) und 2. den Mechanismus der Vorgänge näher zu verfolgen, die beim Fällen von Bariumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen[2]).

I. Fällung von Bariumsalzen mit H_2SO_4

A. Diese Untersuchungen haben wir nach demselben Verfahren ausgeführt, das wir bei unseren früheren ähnlichen Untersuchungen angewandt haben[3]). Wir benutzten hierzu folgende Lösungen: 0,1721 n-$Ba(NO_3)_2$, 0,1721 n-H_2SO_4, n-HNO_3 und n-HCl. Die Zusammensetzung der Niederschläge wurde aus der Barium- bzw. SO_4-Menge in der überstehenden Lösung berechnet. Für diese Bestimmungen wurden vom Filtrat genau 100 cm^3 abgemessen. Das Barium bzw. die Schwefelsäure bestimmten wir gewichtsanalytisch als $BaSO_4$, indem alle Maßnahmen getroffen wurden, welche das Auftreten von sekundären Vorgängen ausschließen[4]).

---

[1]) Z. Karaoglanov u. B. Sagortschev, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 389.

[2]) In den letzten Jahren ist die Frage über die Ursache der Verunreinigung des Bariumsulfats wieder aktuell geworden. Vgl. darüber Z. angew. Chemie **43** (1930), 547; D. Balarew, Z. analyt. Chem. **96** (1934), 81 usw.

[3]) Z. Karaoglanov u. B. Sagortschev, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 227.

[4]) Z. Karaoglanov, Z. analyt. Chem. **56** (1917), 417, 487, 561; **57** (1918), 77 u. 113.

Tabelle 1

Versuchsreihe	Fällungslösung				Fällungsmittel	Filtriert nach			
	$Ba(NO_3)_2$ in cm^3	n-HNO_3 in cm^3	n-HCl in cm^3	H_2O in cm^3	H_2SO_4 in cm^3	2 Min.	2 Stdn.	24 Stdn.	168 Stdn.
						Das Barium des Niederschlags entspricht ... g $BaSO_4$			
I	49,79	—	—	125,32	24,89	0,5484	0,5468	0,5420	0,5326
II	49,79	20	—	105,32	24,89	0,5658	0,5662	0,5624	0,5622
III	49,79	—	—	125,32	24,89	0,5456	0,5480	0,5482	0,5470
IV	49,79	—	—	125,32	24,89	0,5324	0,5316	0,5300	0,5278
V	49,79	—	20	105,32	24,89	0,5468	0,5494	0,5458	0,5406
VI	49,79	—	—	325,32	24,89	0,5348	0,5344	0,5288	0,5164
VII	49,79	10	10	105,32	24,89	0,5526	0,5550	0,5520	0,5496

In dieser Tabelle sind die Bedingungen angegeben, unter denen die Fällungen ausgeführt sind, und die Mengen des Bariums in den Niederschlägen — als $BaSO_4$ ausgedrückt — nach verschiedenen Zeitintervallen. Es muß noch hinzugefügt werden, daß bei den Versuchsreihen I und II die Fällungen rasch und bei Zimmertemperatur, bei Versuchsreihe III die Fällungen tropfenweise und bei Zimmertemperatur, bei Versuchsreihe IV die Fällungen rasch und unter Erhitzen und bei den Versuchsreihen V, VI und VII die Fällungen rasch und bei Zimmertemperatur ausgeführt worden sind.

Berücksichtigt man, daß bei den sämtlichen Versuchen das Verhältnis $Ba(NO_3)_2 : H_2SO_4 = 2:1$ und daß die angewandte H_2SO_4 genau 0,5 g $BaSO_4$ entspricht, so folgt aus diesen Versuchen, daß die Niederschläge stets mehr Barium enthalten, als es der Schwefelsäure entspricht. Dabei ist der Übergehalt des Bariums am größten, wenn die Fällung in Gegenwart von HNO_3 ausgeführt wird (Versuchsreihe II). Es hängt nicht viel davon ab, ob die Fällung rasch oder tropfenweise stattfindet (Versuchsreihen I und III), oder ob die Fällung in Gegenwart von HCl oder in ihrer Abwesenheit ausgeführt wird (Versuchsreihen I und V). Schließlich ist der Übergehalt des Bariums geringer, wenn die Fällung bei hoher Temperatur (Versuchsreihe IV) oder aus verdünnteren Lösungen (Versuchsreihe VI) durchgeführt wird.

Aus der Tabelle 1 ist noch ersichtlich, daß bei den Versuchsreihen I, IV und VI der Bariumgehalt der Niederschläge mit der Zeit abnimmt, während bei den übrigen Versuchsreihen seine Menge nicht wesentlich davon abhängt, ob der Niederschlag bald nach der Fällung oder nach 168 Stunden filtriert worden ist.

Bei der Versuchsreihe V bestimmten wir in den Filtraten noch die Menge der Chlorionen (als AgCl) und berechneten daraus den Chlorgehalt der Niederschläge. Es hat sich herausgestellt, daß ihr Chlorgehalt nach 2 Minuten 0,0108 g, nach 2 Stunden 0,0148 g, nach 24 Stunden 0,0088 g und nach 168 Stunden 0,0080 g AgCl entspricht. Es folgt daraus, daß, wenn $Ba(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 in Gegenwart von HCl gefällt wird, ein verhältnismäßig kleiner Teil von dem Übergehalt des Bariums mit dem Chlor verbunden ist; der andere, und zwar der größte Teil, ist auf irgendeine Weise mit NO_3-Ionen verbunden.

Die VIII. Versuchsreihe wurde mit folgenden Lösungen ausgeführt: 24,90 cm³ $Ba(NO_3)_2$ + 150,21 cm³ H_2O, rasch und bei gewöhnlicher Temperatur mit 24,89 cm³ H_2SO_4 gefällt. Hier ist das Verhältnis $Ba(NO_3)_2 : H_2SO_4 = 1 : 1$. Es wurde gefunden, daß die Filtrate SO_4'' enthalten, und zwar entsprach ihre Menge nach 2 Minuten 0,0224 g, nach 2 Stunden 0,0220 g, nach 24 Stunden 0,0132 g und nach 168 Stunden 0,0030 g $BaSO_4$. — Ähnliche Versuche, bei welchen das Verhältnis $Ba(NO_3)_2 : H_2SO_4 = 1 : 1{,}21$ war, ergaben, daß die Menge der SO_4''-Ionen der Filtrate nach 2 Minuten 0,1266 g, nach 2 Stunden 0,1244 g, nach 24 Stunden 0,1110, und nach 168 Stunden 0,1066 g $BaSO_4$ entspricht. — Diese Ergebnisse zeigen ebenfalls, daß ein Teil vom Bariumgehalt der Niederschläge sich nicht als $BaSO_4$ findet. Seine Menge ist aber gering, wenn das Verhältnis $Ba(NO_3)_2 : H_2SO_4 \leqq 1$ ist, und nimmt mit der Zeit ab.

Bei einer anderen Versuchsreihe haben wir 24,89 cm³ H_2SO_4 und 125,32 cm³ H_2O langsam und bei Zimmertemperatur mit 49,79 cm³ $Ba(NO_3)_2$ gefällt. Hier ist das Verhältnis $Ba(NO_3)_2 : H_2SO_4$ wieder 2 : 1, aber die Fällungen sind in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt. Es wurde gefunden, daß der Bariumgehalt der Niederschläge nach 2 Minuten 0,5122 g, nach 2 Stunden 0,5106 g, nach 24 Stunden 0,5096 g und nach 168 Stunden 0,5112 g $BaSO_4$ entspricht. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Versuchsreihe III (vgl. Tabelle 2) zeigen diese Resultate, daß, wenn H_2SO_4 mit $Ba(NO_3)_2$ langsam gefällt wird, der Übergehalt des Bariums in den Niederschlägen bedeutend geringer ist, als wenn unter sonst gleichen Bedingungen $Ba(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 gefällt wird.

B. Da die vorhergehenden Versuche gezeigt haben, daß beim Fällen von $Ba(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 die Niederschläge mehr Barium

enthalten, als der angewandten H_2SO_4 entspricht, so war es von Interesse zu untersuchen, ob der Vorgang, welcher diese Tatsache verursacht, durch einen anderen ähnlichen Vorgang substituiert werden kann. Mehrere Vorversuche zeigten uns, daß es zur Lösung dieser Frage zweckmäßiger ist, die Versuche mit $BaCl_2$-Lösung auszuführen und die Fällungen in Gegenwart von H_3PO_4 verlaufen zu lassen.

Für die folgenden Versuche haben wir 0,1716 n-$BaCl_2$-, 0,1721 n-H_2SO_4-, 0,2098 n-H_3PO_4-, n-HNO_3- und n-HCl-Lösungen angewandt. In den Filtraten bestimmten wir jetzt die Menge der H_3PO_4 als $Mg_2P_2O_7$. Für diesen Zweck fällten wir die Phosphorsäure zweimal als Ammonphosphormolybdat nach Dr. Woy[1]), lösten dann den Niederschlag in Ammoniak und fällten als $MgNH_4PO_4$[2]).

Tabelle 2

Versuchsreihe	Fällungslösung					Fällungsmittel	Filtriert nach			
	$BaCl_2$ in cm³	H_3PO_4 in cm³	HNO_3 in cm³	HCl in cm³	H_2O in cm³	H_2SO_4 in cm³	2 Min.	2 Stdn.	24 Stdn.	168 Stdn.
							Die Phosphorsäure im Niederschlage entspricht ... g $Mg_2P_2O_7$			
XI	49,94	80	—	—	47,17	24,89	0,0216	0,0216	0,0224	0,0208
XII	49,94	80	20	—	25,17	24,89	0,0032	0,0044	0,0056	0,0040
XIII	49,94	80	—	20	25,17	24,89	0,0112	0,0100	0,0088	0,0124

Bei diesen Versuchen ist das Verhältnis $BaCl_2 : H_2SO_4 = 2 : 1$. Die Menge der Schwefelsäure entspricht 0,5000 g $BaSO_4$. Die sämtlichen Fällungen sind rasch und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Man ersieht aus der Tabelle, daß, wenn $BaCl_2$ mit H_2SO_4 in Gegenwart von H_3PO_4 gefällt wird, der Niederschlag Phosphorsäure enthält (Versuchsreihe XI), deren Menge in Gegenwart von HNO_3 (Versuchsreihe XII) mehr abnimmt, als in Gegenwart von HCl (Versuchsreihe XIII).

Bei einer anderen Versuchsreihe haben wir 49,94 cm³ $BaCl_2$ + 125,17 cm³ H_2O rasch und bei Zimmertemperatur mit 24,89 cm³ H_2SO_4 gefällt. Hier bestimmten wir in den Filtraten das Barium und die Chlorionen. Außerdem isolierten wir die Niederschläge, und nach sorgfältigem Auswaschen lösten wir in konzentrierter H_2SO_4, trieben HCl durch Erhitzen im Luftstrom aus und bestimmten den Chlorgehalt der Niederschläge als AgCl. Diese Versuche ergaben folgende Resultate:

[1]) Dr. Woy, Chem.-Ztg. **21** (1897), 441 u. 469.

[2]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. II B (1927), 371.

Filtriert nach	2 Min.	2 Stdn.	24 Stdn.	168 Stdn.
Das Barium im Niederschlage entspricht	0,5034	0,5032	0,5060 g	$BaSO_4$
Das Chlor im Niederschlage entspricht	0,0044	0,0020	0,0022 g	AgCl
	0,0045	0,0042	0,0060 g	AgCl

Die Zahlen von der dritten Reihe bezeichnen den Chlorgehalt nach der Analyse des Filtrats und diejenigen von der vierten Reihe nach der unmittelbaren Analyse des Niederschlags. Der Vergleich dieser Zahlen zeigt, daß, abgesehen davon, ob die Niederschläge gewaschen oder nicht gewaschen sind, ihr Chlorgehalt sich in engen Grenzen bewegt und dem Übergehalt des Bariums in den Niederschlägen entspricht.

II. Fällung von $Pb(NO_3)_2$ mit H_2SO_4

Für diese Versuche benutzten wir 0,1280 n-$Pb(NO_3)_2$-, 0,1721 n-H_2SO_4- und n-HNO_3-Lösungen. In den Filtraten bestimmten wir das Blei als $PbCrO_4$ und berechneten daraus den Bleigehalt der Niederschläge als $PbSO_4$.

Tabelle 3

Versuchsreihe	Filtriert nach: 2 Min.	2 Stdn.	24 Stdn.	168 Stdn.	Gefällt
	Der Bleigehalt des Niederschlages entspricht ... g $PbSO_4$				
I	0,6659	0,6593	0,6548	0,6561	rasch u. bei gew. t^0
II	0,6610	0,6616	0,6610	0,6596	langsam u. bei gew. t^0
III	0,6535	0,6520	0,6522	0,6516	rasch unter Erhitzen
IV	0,6498	0,6512	0,6532	0,6510	in Gegenwart von HNO_3

Bei diesen Versuchsreihen sind 67,01 cm³ $Pb(NO_3)_2$ + 108,10 cm³ H_2O mit 24,89 cm³ H_2SO_4 gefällt. Nur bei der Versuchsreihe IV wurden die Fällungen in Gegenwart von 20 cm³ n-HNO_3 ausgeführt. Das Verhältnis $Pb(NO_3)_2 : H_2SO_4 = 2 : 1$. Das Gesamtvolumen war nach der Fällung bei den sämtlichen Versuchen 200 cm³. Die angewandte Schwefelsäure entspricht 0,6496 g $PbSO_4$. In der letzten Spalte der Tabelle sind die Bedingungen angegeben, unter welchen die Fällungen durchgeführt worden sind.

Es folgt aus den Ergebnissen dieser Versuche: 1. Wenn die Fällung rasch oder langsam bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird, ist der Übergehalt des Bleis in den Niederschlägen gering, und 2. wenn die Fällung in Gegenwart von HNO_3 oder bei hoher Temperatur verläuft, entspricht der Bleigehalt der Niederschläge der angewandten

Schwefelsäure. — Andere Versuche zeigten noch, daß, wenn das Verhältnis $Pb(NO_3)_2 : H_2SO_4 = 1 : 1$ oder $1 : 1{,}21$ ist, der Bleigehalt der Niederschläge etwas größer als der berechnete ist.

III. Gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums als Bariumsulfat

Über die Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums als Bariumsulfat liegen mehrere Untersuchungen vor[1]). Es sind Angaben vorhanden, daß der Fällungsvorgang bei gewöhnlicher Temperatur nicht genau so verläuft, wie wenn die Fällung beim Erhitzen erfolgt[2]). Systematische Untersuchungen fehlen aber in dieser Beziehung. Es war daher von Interesse, das Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Bariums als $BaSO_4$ auch beim Fällen bei gewöhnlicher Temperatur zu verfolgen. Zu diesem Zweck haben wir folgende Lösungen benutzt:

1. $BaCl_2$-Lösung. 25 cm³ entsprechen 0,5015 g $BaSO_4$.
2. H_2SO_4-Lösung. 25 cm³ entsprechen 0,5012 g $BaSO_4$.
3. Normale Lösungen von HCl und HNO_3; 0,75 normale Lösungen von KCl und $FeCl_3$; 0,2 n-H_3PO_4.

Bei den folgenden Versuchen fällten wir stets bei Zimmertemperatur und führten die Fällungen auf drei verschiedene Arten aus: rasch, portionsweise und langsam. Bei den raschen Fällungen wurde das Fällungsmittel möglichst rasch zu der Fällungslösung zugesetzt. Bei der zweiten Art von Fällungen (portionsweise) fügten wir rasch in der Fällungslösung erst 10 cm³ hinzu, dann wieder 10 cm³, 4 cm³, 2 cm³ und schließlich 24 cm³ von dem Fällungsmittel und rührten nach jedem Zusatz mit einem Glasstab etwa 2 Minuten um. Die langsamen Fällungen dauerten 10 Minuten. — Bei sämtlichen Bestimmungen war das Verhältnis Fällungslösung : Fällungsmittel $= 1 : 2$ und das Gesamtvolumen nach der Fällung etwa 200 cm³. Die Niederschläge wurden nach 15 Stunden filtriert, sorgfältig gewaschen, gelinde geglüht und gewogen.

---

[1]) Z. Karaoglanov, Z. analyt. Chem. **56** (1917), 225; Jahrbuch d. Univ. Sofia, phys.-mathem. Fak., XIII—XIV (1916—1918); J. M. Kolthoff u. E. N. Vogelenzang, Z. analyt. Chem. **58** (1919), 48; F. L. Hahn, Chem.-Ztg. **46** (1922), 862; Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 257; J. M. Kolthoff u. M. J. van Cittert, Z. analyt. Chem. **63** (1923), 393 usw.

[2]) Z. Karaoglanov, Z. analyt. Chem. **57** (1918), 77; Jahrbuch d. Univ. Sofia, phys.-mathem. Fak. XXIII (1927), 97.

Tabelle 4
Bestimmung der Schwefelsäure

Nr.	Fällungslösung H_2SO_4 in cm^3	KCl in cm^3	$FeCl_3$ in cm^3	HCl in cm^3	HNO_3 in cm^3	H_3PO_4 in cm^3	Fällungsmittel $BaCl_2$ in cm^3	I $BaSO_4$ in g	II $BaSO_4$ in g	III $BaSO_4$ in g
1	25	25	—	—	—	—	50	0,4836	0,4846	0,5031
2	25	25	—	10	—	—	50	—	0,4831	—
3	25	50	—	—	—	—	50	—	0,4823	—
4	25	—	25	—	—	—	50	0,4883	0,4929	0,5111
5	25	—	50	—	—	—	50	—	0,4818	—
6	25	—	—	10	—	—	50	0,5009	0,5018	0,5091
7	25	—	—	40	—	—	50	—	0,5005	—
8	25	—	—	—	10	—	50	0,5213	0,5259	0,5431
9	25	—	—	—	40	—	50	—	0,5384	—
10	25	—	—	—	—	50	50	0,5153	0,5156	0,5348
11	25	—	—	—	—	100	50	—	0,5203	—

In dieser Tabelle sind die Bedingungen angegeben, bei welchen die Fällungen ausgeführt worden sind, und die Resultate der Versuche. Die Zahlen von der Spalte I $BaSO_4$ bedeuten die Resultate der Versuche, bei welchen die Fällungen langsam, von der Spalte II $BaSO_4$ die Resultate der Versuche, bei welchen die Fällungen portionsweise, und von der Spalte III $BaSO_4$ die Resultate der Versuche, bei welchen die Fällungen rasch ausgeführt worden sind. Es folgt aus den Ergebnissen dieser Bestimmungen:

1. Die Zahlen für das Bariumsulfat sind bedeutend niedriger als die berechneten, wenn die Fällungen langsam oder portionsweise in Gegenwart von KCl oder $FeCl_3$ ausgeführt worden sind, und bedeutend höher, wenn die Fällungen in Gegenwart von HNO_3 oder H_3PO_4 unternommen wurden. Im Vergleich mit den Zahlen von der Spalte I $BaSO_4$ sind die Zahlen von der Spalte II $BaSO_4$ etwas höher.

2. Alle Zahlen für das Bariumsulfat sind höher als die berechneten, wenn die Fällungen rasch ausgeführt werden. Besonders hoch fallen die Resultate aus, wenn die Bestimmungen in Gegenwart von HNO_3 oder H_3PO_4 ausgeführt werden (vgl. Spalte III $BaSO_4$).

Die folgenden Bestimmungen (vgl. Tabelle 5, S. 376) wurden ähnlich wie diejenigen der Schwefelsäure ausgeführt. In Tabelle 5 haben die Zahlen von den Spalten I $BaSO_4$, II $BaSO_4$ und III $BaSO_4$ dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 4.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche ist ersichtlich, daß beim langsamen Fällen von $BaCl_2$ mit H_2SO_4 die Zahlen für das

Tabelle 5
Bestimmung des Bariums

Nr.	Fällungslösung						Fällungsmittel	I	II	III
	$BaCl_2$ in cm^3	KCl in cm^3	$FeCl_3$ in cm^3	HCl in cm^3	HNO_3 in cm^3	H_3PO_4 in cm^3	H_2SO_4 in cm^3	$BaSO_4$ in g	$BaSO_4$ in g	$BaSO_4$ in g
1	25	25	—	—	—	—	50	0,5124	0,5171	0,5101
2	25	50	—	—	—	—	50	—	0,5200	—
3	25	—	50	—	—	—	50	0,4989	0,4982	0,5024
4	25	—	—	—	—	—	50	—	0,5010	—
5	25	—	—	10	—	—	50	0,4990	0,5006	0,5018
6	25	—	—	40	—	—	50	—	0,4977	—
7	25	—	—	—	10	—	50	0,4971	0,4977	0,5015
8	25	—	—	—	40	—	50	—	0,4968	—
9	25	—	—	—	—	50	50	0,5019	0,5016	0,5021
10	25	—	—	—	—	100	50	—	0,5024	—

Bariumsulfat hoch ausfallen, wenn die Fällung in Gegenwart von KCl, und niedrig ausfallen, wenn die Fällung in Gegenwart von $FeCl_3$, HCl oder HNO_3 ausgeführt wird. Etwas höher, aber nicht wesentlich verschieden, sind die Zahlen von der Spalte II $BaSO_4$. Schließlich stimmen die Zahlen für das Bariumsulfat viel besser mit den berechneten überein, wenn die Fällungen rasch ausgeführt werden (Spalte III $BaSO_4$). Zu beachten ist noch, daß im Vergleich mit den Versuchen, bei welchen die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt wurde (Tabelle 4), die Zahlen für das Bariumsulfat bei der Bestimmung des Bariums nicht in so hohem Maße von den Versuchsbedingungen abhängen.

Bei der Deutung der Angaben der vorliegenden Arbeit müssen noch folgende Tatsachen berücksichtigt werden:

1. Beim Zusammenbringen der Lösungen von Bariumsalz und H_2SO_4 erfolgt die Niederschlagsbildung nicht gleich. Die Induktionsperiode der Fällung ist kürzer, wenn die Fällung rasch, mit konzentrierteren Lösungen oder mit schwächer angesäuerten Lösungen ausgeführt wird. Die Induktionsperiode der Fällung ist aber größer, wenn das Fällen bei hoher Temperatur, mit verdünnteren Lösungen oder in Gegenwart von HCl, HNO_3, KCl oder $FeCl_3$ verläuft.

2. Es wurde festgestellt, daß beim Verbrennen der Filter von solchen Niederschlägen, welche in Gegenwart von viel HCl, HNO_3 oder $FeCl_3$ erhalten wurden, die Flamme grün gefärbt wird. Außerdem beobachteten wir die Bildung von Rauch, von Beschlag und Sinterung des Niederschlags, als solche Niederschläge geglüht wurden. Besonders typisch verlaufen diese Erscheinungen, wenn die Fällung

in Gegenwart von $FeCl_3$ ausgeführt worden ist. In diesem Falle konnte die Bildung von Rauch und Beschlag auch beim sehr gelinden Glühen nicht ganz vermieden werden, wobei nach dem Glühen die Niederschläge gelblich bis orange gefärbt wurden. Ferner wurde noch gefunden, daß beim wiederholten Glühen von solchen Niederschlägen, welche unter günstigen Bedingungen zur Entstehung von sekundären Fällungsprodukten erhalten worden sind, ihr Gewicht mehr oder weniger abnimmt. Es soll deswegen hinzugefügt werden, daß die in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Zahlen für das $BaSO_4$ nach einmaligem Glühen erhalten sind, wobei so verfahren wurde, daß zunächst das Glühen sehr vorsichtig anfing, und nachdem die Temperatur schwacher Rotglut erreicht war, wurde das Glühen noch etwa 15 Minuten fortgesetzt.

3. Mehrere mikroskopische Beobachtungen zeigten, daß dem Bariumsulfat eine große Mannigfaltigkeit von Kristallformen eigen ist. Es wurde hierbei keine bestimmte Abhängigkeit zwischen der äußeren Gestalt der Kristalle und ihrer Zusammensetzung gefunden.

IV. Allgemeine Folgerungen

A. Die Ergebnisse des I. und des II. Teiles der vorliegenden Arbeit machen die unerwartete Tatsache leicht verständlich, welche wir mit unseren Untersuchungen über die fraktionierte Fällung von $Ba(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 festgestellt haben (vgl. S. 369). Diese Tatsache wird vollständig klar, wenn man berücksichtigt, daß beim Fällen von $Ba(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 der Niederschlag mehr Barium enthält als der angewandten Schwefelsäure entspricht.

Es erhebt sich nun die Frage, in welchem Zustand sich dasjenige Barium im Niederschlage befindet, welches in ihm nicht als $BaSO_4$ vorhanden ist. Die einfachste Antwort dieser Frage wäre, daß dieses Barium als $Ba(NO_3)_2$ vom $BaSO_4$ adsorbiert ist. Mit dieser Annahme ist es aber unmöglich, die verschiedenartigen Tatsachen der vorliegenden Arbeit zu erklären. Vielmehr zeigen neue und alte Tatsachen, daß es sich hier um sekundäre chemische Fällungsvorgänge handelt. Nach dieser Auffassung verläuft beim Fällen von $Ba(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 außer dem Hauptvorgang — $Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4$ — noch der sekundäre Vorgang:

$$2BaNO_3^{\cdot} + SO_4'' = (BaNO_3)_2SO_4. \qquad (1)$$

Zugunsten dieser Annahme sprechen folgende Tatsachen:

1. Wenn $Ba(NO_3)_2$ mit H_2SO_4 gefällt wird, so ist die Menge des sekundären Produkts im Niederschlag verhältnismäßig groß und

hängt nicht davon ab, ob die Fällung rasch oder langsam ausgeführt wird. Hingegen ist die Menge des sekundären Produkts bedeutend geringer, wenn unter sonst gleichen Bedingungen H_2SO_4 mit $Ba(NO_3)_2$ langsam gefällt wird.

2. Die Gegenwart von HCl übt fast keinen Einfluß auf den Verlauf des Vorgangs zwischen $Ba(NO_3)_2$ und H_2SO_4 aus. Wird aber die Fällung in Gegenwart von HNO_3 ausgeführt, so wird dadurch eine bedeutende Zunahme der Menge des sekundären Produkts bedingt. — Es folgt aus der zweiten Versuchsreihe (S. 370), daß die Menge des sekundären Produkts — $Ba_2(NO_3)_2SO_4$ — ungefähr 22% ist.

3. Wenn es sich um Adsorption handelte, wäre zu erwarten, daß das $PbSO_4$ auch ein gutes Adsorbens für $Pb(NO_3)_2$ sei. Die Versuche bestätigen diese Vermutung nicht.

Andere Tatsachen, welche dieselbe Annahme unterstützen, werden wir bei Besprechung der Ergebnisse des dritten Teils der vorliegenden Arbeit angeben. Es sei hier noch hinzugefügt, daß die Tatsache, daß beim Fällen von $BaCl_2$ in Gegenwart von H_3PO_4 der Niederschlag die Ionen der Phosphorsäure enthält, dadurch zu erklären ist, daß sich hierbei der sekundäre Vorgang

$$2\,BaH_2PO_4^{\cdot} + SO_4'' = (BaH_2PO_4)_2SO_4 \qquad (2)$$

abspielt. In diesem Sinne spricht der Befund, daß in Gegenwart von HNO_3 die Menge des Phosphats im Niederschlage stark abnimmt.

B. Wie mannigfaltig die sekundären Vorgänge sind, welche beim Fällen von Bariumsulfat verlaufen, ist aus dem dritten Teil der vorliegenden Arbeit ersichtlich. Die Resultate dieser Untersuchungen stimmen mit denjenigen überein, welche einer von uns (Z. Karaoglanov) früher festgestellt hatte. Die besonderen Bedingungen aber, unter welchen die vorliegenden Versuche ausgeführt wurden, führten zu Feststellungen, welche ein tieferes Eindringen in den Mechanismus der Vorgänge ermöglichen. Das wird aus folgendem klar.

Die niedrigen analytischen Resultate, welche beim Fällen von H_2SO_4 in Gegenwart von KCl oder $FeCl_3$ erhalten werden, sind mit der Annahme zu erklären, daß sich hierbei die sekundären Vorgänge:

$$Ba^{\cdot\cdot} + 2\,KSO_4^{\cdot} = Ba(KSO_4)_2 \quad \text{und} \qquad (3)$$

$$3\,Ba^{\cdot\cdot} + 2\,Fe(SO_4)_3''' = Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2 \qquad (4)$$

abspielen. — Ähnliche sekundäre Vorgänge wären auch beim Fällen von $BaCl_2$ in Gegenwart von KCl oder $FeCl_3$ zu erwarten, wobei sie bei der Bestimmung des Bariums positive Fehler hervorrufen sollten. Diese Erwartung wird nur teilweise von den Versuchsergebnissen bestätigt. Auf die Besonderheiten werden wir zurückkommen.

Die höheren Resultate, welche beim Fällen von H_2SO_4 in Gegenwart von HNO_3, H_3PO_4 oder HCl erhalten werden, sind auf die sekundären Vorgänge (1) und (2) (S. 377 und 378) und den Vorgang

$$2\,BaCl^{\cdot} + SO_4'' = (BaCl)_2SO_4 \qquad (5)$$

zurückzuführen. — Dieselben Vorgänge müßten bei der Bestimmung des Bariums positive Fehler bedingen. Diese Erwartung wird durch die Versuche nicht bestätigt. Der Grund hierfür wird durch folgendes klar.

Der große Einfluß der Fällungsdauer auf den Verlauf der Fällungsvorgänge ist unzweifelhaft. Es wurde auch früher festgestellt[1]), daß das langsame Fällen diejenigen sekundären Vorgänge teilweise oder vollständig ausschließt, welche durch die Ionenzusammensetzung des Fällungsmittels, nicht aber die sekundären Vorgänge, welche durch die Ionenzusammensetzung der Fällungslösung hervorgerufen werden. Diese Verallgemeinerung muß jetzt in folgender Beziehung ergänzt werden. Wenn die Fällung langsam oder portionsweise ausgeführt wird, so geraten die ersten Portionen des Niederschlags in die Gegenwart von noch ungefällter Fällungslösung, welche das entstandene sekundäre Fällungsprodukt in das Hauptprodukt verwandelt. Wird z. B. H_2SO_4 langsam oder portionsweise mit $Ba(NO_3)_2$ gefällt, so wird das sekundäre Fällungsprodukt in $BaSO_4$ nach der Gleichung

$$(BaNO_3)_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,BaSO_4 + 2\,HNO_3 \qquad (6)$$

übergeführt.

Ähnliche Vorgänge müssen sich auch beim raschen Fällen abspielen. Wenn z. B. H_2SO_4 in Gegenwart von KCl oder $FeCl_3$ mit $BaCl_2$ rasch gefällt wird, so sind die Bedingungen anscheinend günstig zum Verlauf der sekundären Vorgänge (3) und (4). Hier ist aber das $BaCl_2$ in Überschuß. Das bedingt seinerseits die Unbeständigkeit des sekundären Produkts und seine Umwandlung in $BaSO_4$. Z. B.:

$$Ba(KSO_4)_2 + BaCl_2 = 2\,BaSO_4 + 2\,KCl. \qquad (7)$$

---

[1]) Z. Karaoglanov, Z. analyt. Chem. **57** (1918), 88 u. 113; Jahrb. d. Universität Sofia, phys.-mathm. Fak. XIII—XIV (1916—1918).

Andererseits ist es klar, daß der Überschuß des $BaCl_2$ die Beständigkeit des sekundären Produkts $(BaCl)_2SO_4$ begünstigen wird. — Es sei noch hinzugefügt, daß die Vorgänge (6), (7) und dergleichen heterogen sind, demzufolge der Dispersitätsgrad der Niederschläge ebenfalls von Belang ist für die Stufe ihrer Vollziehung.

Von diesem Standpunkt aus ist leicht erklärlich, warum beim raschen Fällen von H_2SO_4 mit $BaCl_2$ die Analysenergebnisse hoch ausfallen, auch wenn die Fällung in Gegenwart von KCl oder $FeCl_3$ ausgeführt wird. Keine Schwierigkeiten bietet ebenso die Erklärung der Tatsachen dar, welche beim Fällen von H_2SO_4 in Gegenwart von HNO_3, H_3PO_4 und HCl festgestellt wurden. Eine besondere Besprechung verlangen aber die Tatsachen, welche bei der Bestimmung des Bariums festgestellt wurden.

Der Befund, daß bei der Bestimmung des Bariums die Zahlen für das Bariumsulfat überhaupt übereinstimmender sind, ist darauf zurückzuführen, daß bei diesen Bedingungen die Schwefelsäure im Überschuß ist, wodurch die sekundären Produkte, welche durch das Fällungsmittel bedingt werden, teilweise oder vollständig beseitigt werden. Was nun die Tatsache anbetrifft, daß bei der Fällung in Gegenwart von $FeCl_3$ die Zahlen für das Bariumsulfat niedriger ausfallen als nach der Theorie zu erwarten wäre, so muß bei ihrer Erklärung noch das Verhalten der sekundären Produkte gegen hohe Temperatur berücksichtigt werden. Wie erwähnt, zeigten die Versuche, daß beim Glühen von solchen Niederschlägen, welche das sekundäre Produkt nach der Gleichung (4) (S. 378) enthalten, sich Rauch und Beschlag bilden. Es folgt daraus, daß bei hoher Temperatur das sekundäre Produkt zerfällt und verflüchtigt wird, wodurch sein Gewicht abnimmt.

Die Versuchsergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Beständigkeit der sekundären Produkte gegen hohe Temperatur verschieden ist. Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß beim wiederholten Glühen von solchen Bariumsulfatniederschlägen, welche sekundäre Produkte enthalten, ihr Gewicht verschieden abnimmt. Nach der bisherigen Erfahrung zu schließen, sind die sekundären Produkte, welche nach den Gleichungen (4) und (5) gebildet werden, die unbeständigsten gegen hohe Temperatur. Bedeutend beständiger ist das sekundäre Produkt, welches nach Gleichung (3) gebildet wird.

Ferner führen die Versuchsergebnisse noch zu dem Schluß, daß die Löslichkeit der sekundären Produkte bzw. ihre Festhaltung durch

$BaSO_4$ auch verschieden ist. Schwerer löslich bzw. fester werden vom Niederschlag die sekundären Produkte zurückgehalten, welche nach den Gleichungen (1), (3) und (4) gebildet werden.

Nach der obigen kurzen Übersicht ist klar, daß bei der Berücksichtigung der möglichen sekundären Fällungsvorgänge und der Eigenschaften der sekundären Produkte, alle Tatsachen der vorliegenden Arbeit befriedigend erklärlich sind. Dieselben Tatsachen können nicht ungezwungen durch Adsorption erklärt werden. Gegen die Annahme, daß es sich hier um Adsorptionserscheinungen handelt, spricht direkt die mit der vorliegenden Arbeit festgestellte Tatsache, daß die Menge des sekundären Produkts im Niederschlage nicht wesentlich davon abhängt, ob der Niederschlag gewaschen ist oder nicht.

Es sei zum Schluß betont, daß die Formeln, mit welchen wir die Zusammensetzung der sekundären Produkte ausdrücken, hypothetisch sind und solange hypothetisch bleiben werden, bis die betreffenden Verbindungen isoliert sind. Die Gleichungen, welche in dieser Übersicht angegeben sind, bezwecken nur, eine Vorstellung über die Herkunft der sekundären Produkte zu geben. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß sich an den sekundären Vorgängen andere zusammengesetzte Ionen, wie z. B. $Ba_2Cl_3^{\cdot}$, $Ba_2(NO_3)_3^{\cdot}$, $K_3(SO_4)_2^{\prime}$ usw. beteiligen.

Sofia (*Bulgarien*), *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1934.

Verbindungen von dreiwertigem Vanadin

Von Sven Bodforss, K. J. Karlsson und Hans Sjödin

Das wasserfreie Vanadintrichlorid ist bis jetzt eine ziemlich schwer zugängliche Verbindung. In direkter Weise ist es nur durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf reines Vanadin erhalten worden. Da das letztere nicht leicht zu beschaffen ist, hat die Methode keine praktische Bedeutung. Bei Verwendung von aluminiumhaltigem Vanadin nach J. Meyer und Backa[1]) muß das Aluminiumchlorid durch Erhitzen auf 300—400° entfernt werden, eine wahrscheinlich nicht ganz zweckmäßige Methode, da das Vanadintrichlorid beim Erhitzen bekanntlich in $VCl_2 + VCl_4$ zerfällt[2]).

Zur Darstellung von VCl_3 ist man deshalb noch gezwungen, über das Tetrachlorid zu gehen. Die Bildungsreaktionen des letzteren sind für präparative Zwecke nicht immer gut geeignet. Bei der Überleitung von $VOCl_3 + Cl_2$ über glühende Kohle nach Roscoe[3]) scheint das Produkt noch $VOCl_3$ zu enthalten, das durch fraktionierte Destillation entfernt werden muß; Vanadinsilicid[4]) und Chlor gibt gleichzeitig $SiCl_4$. Das bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf $VOCl_3$ entstandene Produkt[5]) ist von überschüssigem Schwefelchlorür zu trennen (S_2Cl_2 sp. 138°, VCl_4 sp. 154°).

Das einfachste beschriebene Verfahren ist die Chlorierung von Ferrovanadin nach J. Meyer und Backa (l. c.). Es dürfte aber schwierig sein, das $FeCl_3$ quantitativ zu entfernen. Ist das Eisenchlorid (in VCl_4-Dampf) so leicht flüchtig wie die Autoren behaupten, dürfte jedenfalls ihre Methode mit einem eingeschobenen Bausch von Glaswolle wenig erfolgreich sein.

Durch Erhitzen von Vanadintrioxyd in überschüssigem Kohlenstofftetrachloriddampf ist es uns gelungen, das Vanadintetrachlorid leicht in beliebigen Mengen darzustellen. Die Methode ist früher oft

---

[1]) J. Meyer u. R. Backa, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 186.
[2]) O. Ruff u. H. Lickfett, Ber. **44** (1911), 506.
[3]) H. Roscoe, Lieb. Ann. Suppl. **7** (1870), 70.
[4]) H. Moissan u. Holt, Compt. rend. **135**, 78, 493.
[5]) C. Matignon u. F. Bourion, Chem.-Ztg. **29** (1905), 781.

zur Darstellung wasserfreier Chloride benutzt worden, z. B. $TaCl_5$[1]), $NbCl_3$ und $NbCl_5$[2]), $CeCl_3$[3]), $BeCl_2$[4]).

Wegen des niedrigen Siedepunktes von CCl_4 (76°) ist es leicht, den Überschuß ohne Vanadinverluste zu entfernen. Ob das Produkt ganz frei von Vanadinoxychlorid ist, haben wir nicht feststellen können. Es eignet sich aber für Bearbeitung auf VCl_3.

Zur Darstellung von Vanadintrioxyd[5]) wurde Ammoniumvanadat durch vorsichtiges Erhitzen in V_2O_5 überführt, und das Pentoxyd in Rotglühhitze mit Wasserstoff reduziert. Das schwarze Reduktionsprodukt besteht aus 90% V_2O_3, der Rest ist wahrscheinlich Vanadintetraoxyd. Kleine Mengen Alkalisalze, die das Ammoniumvanadat verunreinigten, machten keinen Schaden. Sie blieben als Chloride in dem Rohr zurück. Die Reaktion mit Kohlenstofftetrachlorid wurde in einem langen, in einem Ende zu einem Schnabel ausgezogenen Verbrennungsrohr bei etwa 500—600° ausgeführt, und die Reaktionsprodukte in einem scharf gekühlten Gefäß gesammelt.

Die Chlorierungsreaktion ist in der Hauptsache nach wahrscheinlich:

$$V_2O_3 + 2CCl_4 = 2VCl_4 + CO_2 + CO.$$

Es findet aber eine Nebenreaktion statt unter Bildung von etwas Chlorgas.

Die Überführung des Vanadintetrachlorids in Trichlorid wurde nach J. Meyer und Backa (l. c.) ausgeführt.

Vanadintrichlorid-aminkomplexe

Alle Versuche, aus VCl_3 und organischen Aminen schwerlösliche Additionsverbindungen zu erhalten, sind mißlungen, da das Vanadintrichlorid in allen untersuchten neutralen Flüssigkeiten (Äther, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Azeton usw.) unlöslich ist.

Die Angabe von Roscoe (l. c.), VCl_3 sei mit grüner Farbe in Äther löslich, ist zwar formell richtig, die Auflösung geht aber langsam und nur bei Luftzutritt vor sich. Die Lösung enthält offen-

---

[1]) E. Demarcay, Compt. rend. **104**, 111; R. Hall u. E. Smith, Chem. Zbl. **1905**, II, 1161.

[2]) M. Delafontain u. C. E. Linebarger, Am. Soc. **18** (1896), 532.

[3]) L. Meyer, Ber. **20** (1887), 681.

[4]) C. Matignon u. M. Piettre, Compt. rend. **184** (1927), 853.

[5]) E. Friedrich u. L. Sitting, Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 127.

bar eine Verbindung von vierwertigem Vanadin. In ganz luft- und wasserfreiem, über Natrium destilliertem Äther ist die Auflösung auch nach mehreren Monaten sehr gering; die Flüssigkeit nimmt eine ganz schwache violettrote Farbe an.

In flüssigen organischen Basen löst sich das VCl_3 mit violettroter Farbe auf, z. B. in Anilin, geschmolzenem p-Toluidin und in Pyridin. Die prächtig permanganatgefärbte Pyridinlösung ist, im zugeschmolzenen Gefäß aufbewahrt, noch nach 2 Jahren unverändert geblieben.

Die Pyridinlösung enthält ein Vanadinkomplex (vgl. unten). Aus der Anilinlösung, die offenbar ebenfalls ein Amin-Vanadinkomplex enthält, wurde mit folgenden Stoffen versucht, schwerlösliche Doppelverbindungen zu erhalten: Harnstoff, Thioharnstoff, Chinin, Strychnin, Cinchonin, Brucin, Tebain und Pyramidon. Alle Versuche fielen negativ aus.

Es ist aber gelungen, mit einer Mehrzahl flüchtiger Amine wohldefinierte Additionsverbindungen zu erhalten.

Zur Darstellung wurde (für die Amine die unter 30°C sieden, nämlich Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin und Äthylamin) der mit festem Kaliumhydrat getrocknete Amindampf langsam durch ein **U**-förmiges Kugelrohr mit einer abgewogenen Menge VCl_3 bei konstanter Temperatur (gewöhnlich 30°) geleitet und die Gewichtszunahme ermittelt. Die Additionsverbindungen bilden gewöhnlich dunkelrotbraune pulverförmige Substanzen. Mitunter konnten kleine Mengen weißer Kriställchen entdeckt werden, wahrscheinlich aus Aminhydrochlorid bestehend, ein Zeichen, daß die Reaktion sich zu heftig vollzogen hatte, wodurch eine Zersetzung des Komplexes eingetreten war. Wegen dieser Unbeständigkeit der Verbindungen sind keine guten Analysendaten zu erwarten. Die unten angeführten Versuche zeigen jedoch unzweifelhaft die Bildung bestimmter chemischer Individuen an.

Bei Untersuchung der höhersiedenden Amine wurde das Trichlorid in einem Wägeglas in etwas wasserfreiem Äther aufgeschlämmt und ein Überschuß von ätherischer Aminlösung zugefügt. Das Wägeglas wurde dann bis zur Gewichtskonstanz im Schwefelsäureexsikkator bei Zimmertemperatur (etwa 20°) aufbewahrt. Kontrolliert man das Gewicht genügend oft, kann man ziemlich genau feststellen, wann der Aminüberschuß entfernt ist; man bekommt einen deutlichen Knick in der Gewichtszeitkurve.

Es bedeutet n die Anzahl Moleküle Amin auf 1 Molekül Vanadintrichlorid. Analysendaten werden der Kürze halber nicht angeführt.

Methylamin 30°C. n gefunden: 2,01, 2,00, 2,18, 2,09, 2,08, 1,90, 1,88, 2,04, 2,06, 1,99.

n im Mittel: 2,02.

Bei einer Wiederholung der Versuche mit einer etwas veränderten Apparatur wurde gefunden: $n = 2{,}85$, 2,93, 2,95, 2,91.

n im Mittel: 2,91.

Es existierten wahrscheinlich in der Nähe von 30°C ein Zwei- und ein Dreiamin, welch letzteres wegen etwas zu hoher Temperatur bei den ersten Versuchen in Diamin zerfallen ist. Die Temperatur läßt sich ja bei der ziemlich heftigen Reaktion nicht leicht konstant halten.

Methylamin 15°C. n gefunden: 3,47, 3,29, 3,15, 2,93, 3,24, 3,22.

n im Mittel: 3,2.

Methylamin 0°C. n gefunden: 4,09, 4,03, 4,14, 4,05.

n im Mittel: 4,08.

Dimethylamin 30°C. n gefunden: 1,85, 1,94, 2,05, 2,03, 2,04, 2,00, 1,90, 1,90, 1,89, 1,83, 1,92.

n im Mittel: 1,95.

Trimethylamin 30°C. n gefunden: 0,91, 0,97, 1,03, 1,03, 0,92, 1,00, 0,94, 0,81, 0,93, 1,16, 0,99, 1,02.

n im Mittel: 0,98.

Äthylamin 30°C. n gefunden: 3,16, 2,91, 3,06, 3,08.

n im Mittel: 3,05.

Diäthylamin 20°C. n gefunden: 2,01, 1,90, 1,89, 2,05, 2,04.

n im Mittel: 1,98

Triäthylamin 20°C. n gefunden: 1,09, 1,16, 0,95, 1,09, 1,00, 1,10.

n im Mittel: 1,06.

n-Propylamin 20°C. n gefunden: 4,23, 4,31, 4,32, 4,22, 4,44, 4,43.

n im Mittel: 4,3.

Äthylendiamin 20°C. n gefunden: 2,91, 3,02, 2,94, 3,17, 2,90, 2,94, 3,11.

n im Mittel: 3,00.

Pyridin 20°C. n gefunden: 2,87, 2,97, 2,91.
n im Mittel 2,92.

Die Versuche deuten also folgende Verbindungen an:

$VCl_3 \cdot 2CH_3 \cdot NH_2$	Fast schwarz
$VCl_3 \cdot 3CH_3 \cdot NH_2$	Rotbraune Körper
$VCl_3 \cdot 4CH_3 \cdot NH_2$	
$VCl_3 \cdot 2(CH_3)_2 \cdot NH$	
$VCl_3 \cdot (CH_3)_3 \cdot N$	
$VCl_3 \cdot 3C_2H_5 \cdot NH_2$	
$VCl_3 \cdot 2(C_2H_5)_2 \cdot NH$	
$VCl_3 \cdot (C_2H_5)_3 \cdot N$	
$VCl_3 \cdot 4C_3H_7 \cdot NH_2$	
$VCl_3 \cdot 3C_2H_4(NH_2)_2$	
$VCl_3 \cdot 3C_5H_5N$	Blauviolette Kristalle

Obgleich die Versuche wegen der ungleichen Temperaturen nicht streng miteinander zu vergleichen sind, ergibt sich, daß die tertiären Amine die geringste Neigung haben, in das Komplex zu treten, dann folgen die sekundären und die primären Amine. Der Befund steht in qualitativer Übereinstimmung mit dem von SIMON und GLAUNER[1]) über die Additionsfähigkeit von Aminen zu Lithiumchlorid. Es wurden von den Forschern folgende Körper erhalten:

LiCl (1, 2, 3, 4) $CH_3 \cdot NH_2$,
LiCl (1, 2, 3) $(CH_3)_2NH$,
LiCl (1, 2) $(CH_3)_3N$.

Nach der Dipoltheorie von SIMON wäre zu erwarten, daß das Propylaminkomplex beständiger als die Methylaminverbindung sein sollte. Das scheint auch der Fall zu sein. Vanadintrichlorid bindet bei 20° 4 Mol (gefunden 4,3 Mol) Propylamin, während der entsprechende Methylaminkörper schon bei 15° zerfallen ist. In Übereinstimmung mit der Theorie existiert die von J. MEYER und BACKA isolierte Aminverbindung $V(NH_3)_6 \cdot Cl_3$, wie es scheint (es sind keine näheren Angaben vorhanden) wenigstens noch bei Zimmertemperatur. Wir wollen jedoch mit diesen Angaben keine Stellung zu der Theorie nehmen.

Die Koordinationszahl 6 ist unter den von uns untersuchten Körpern nur bei dem Äthylendiaminkomplex $[V(C_2H_4(NH_2)_2)_3]Cl_3$ gefunden.

Innere Vanadin(-3-)komplexsalze

Durch Umsetzung von $VCl_3 \cdot 6H_2O$[2]) in wäßriger Lösung mit organischen Komplexbildnern sind u. a. folgende Körper isoliert

[1]) A. SIMON u. R. GLAUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **178** (1929), 177.

[2]) Dargestellt nach A. PICCINI und BRIZZI, Z. anorg. Chem. **19** (1899), 394 durch Elektrolyse einer Lösung von Vanadinpentoxyd in konzentrierter Salzsäure, d. h. eine VCl_4-Lösung. Gereinigt durch Umkristallisieren aus hochkonzentrierter Salzsäure.

worden. Sie sind zwar nur in bezug auf Vanadin gewichtsanalytisch[1]) und titrimetrisch[2]) analysiert, was aber hier genügend sein dürfte, da es sich nur um Analogieverbindungen handelt.

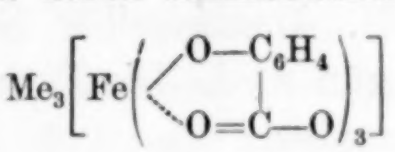
Vanadin(-3-)salicylsäure[3])

Versetzt man eine Lösung von $VCl_3 \cdot 6H_2O$ mit Salicylsäure, so nimmt jene eine dunkelgrüne Farbe an. Ammoniak fällt die Lösung nicht, ein Zeichen von starker Komplexbildung. Werden nicht zu verdünnte Lösungen von $VCl_3 \cdot 6H_2O$ und Natriumsalicylat gemischt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der unter der Mutterlauge sich in einen gelben Körper umwandelt. Letzterer verliert im Vakuum über Schwefelsäure Kristallwasser und wird wieder grün.

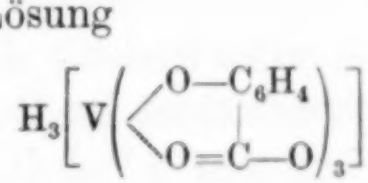
Die wasserfreie Verbindung gab:

Gewichtsanalytisch:	10,87, 11,18, 11,20, 11,15 % V
Titrimetrisch:	10,98, 11,24, 11,24, 11,30 % V
Berechnet für $V(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH)_3$:	11,04 % V

Da Ferrisalze[4]) mit Alkalisalicylat Trisalicylatoferriat (I) bilden, ist es wahrscheinlich, daß die Vanadinverbindung die entsprechende Trisalicylatovanadinsäure (II) ist, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit gefaßt werden kann (die entsprechende Eisenverbindung ist leicht löslich), und deren ammoniakalische Lösung



I



II

das leichtlösliche Trisalicylatovanadiat enthält.

Aus der Gewichtsabnahme bei dem Übergang des gelben Körpers in den grünen dürfte diese Reaktion mit der Abgabe von 3 Mol H_2O verbunden sein.

Wenn die grüne Verbindung in trockenem Kohlendioxydstrom bis 125° erhitzt wird, sublimiert ziemlich genau 1 Mol Salicylsäure weg.

Wenn dem rückständigen Körper (dessen Einheitlichkeit nicht

---

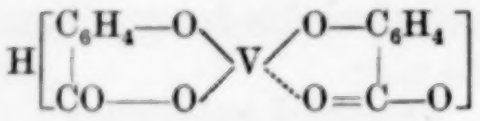
[1]) Durch Glühen im elektrischen Ofen und mehrmaliges Abrauchen mit einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure in V_2O_5 übergeführt.

[2]) Das nach dem Glühen erhaltene V_2O_5 wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach Reduktion mit schwefliger Säure mit Permanganat titriert.

[3]) G. Scagliarini u. A. Airoldi, Gazz. chim. ital. **55** (1925), 44; E. Hiltzheimer, Diss. Berlin, 1928; A. Rosenheim, E. Hiltzheimer u. J. Wolff, Z. anorg. u. allg. Chem. **201**, 165.

[4]) R. F. Weinland u. A. Herz, Lieb. Ann. **400** (1913), 219.

bewiesen werden konnte) Formel III zugeschrieben wird, so würde er analog der Disalicylatoferrisäure gebaut sein



III

und der Verbindung von Scagliarini und Airoldi (l. c.) entsprechen.

Vanadin(-3-)α-oxynaphtoesäure

Aus Lösungen von 1 Mol $VCl_3 \cdot 6H_2O$ und 3 Mol α-oxynaphtoesaures Natrium wurde eine feinkristallinische, gelbbraune Fällung erhalten, die im Vakuumexsikkator in einen graugrünen Körper überging.

Gefunden: gewichtsanalytisch	8,20, 8,46% V
Berechnet für $V(O \cdot CO \cdot C_{10}H_6OH)_3$	8,33% V

Die Verbindung scheint mit der Salicylsäureverbindung II analog zu sein. Sie ist wie diese schwerlöslich in Wasser und organischen Solventien, leichtlöslich in Ammoniak und Alkalilauge. In Kohlendioxyd erhitzt, sublimiert auch hier 1 Mol Säure weg (Gefunden 1,02, 1,02 Mole).

Vanadin(-3-)β-oxynaphtoesäure

Wie die α-Verbindung dargestellt. Dunkelgelber Niederschlag, der über Schwefelsäure im Vakuum grün wird. Die Farbenänderung ist mit Verlust von 4 Mol H_2O verbunden.

Gefunden: gewichtsanalytisch	8,18, 8,16% V
,, titrimetrisch	8,38, 8,18, 8,34% V
Berechnet für $V(O \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH)_3$	8,33% V.

Löslich in Alkalilauge und Ammoniak, unlöslich in Wasser. In indifferenter Atmosphäre erhitzt, läßt sich 1 Mol Säure entfernen.

Diese pyrogene Reaktion der drei genannten Komplexsalze ist dem Verhalten von β-oxynaphtoesaurem Beryllium[1]) analog.

Vanadin-nitrosophenylhydroxylaminverbindung

Cupferon (3 Mol) erzeugt in Vanadintrichloridlösung einen braunschwarzen Niederschlag. Obgleich die Fällung in Wasser schwerlöslich ist, ist die Ausbeute ziemlich schlecht, wahrscheinlich dadurch, daß das dreiwertige Vanadin reduzierend auf die Nitrosoverbindung einwirkt.

Gefunden: gewichtsanalytisch	11,17% V
,, titrimetrisch	11,20% V
Berechnet für $V(C_6H_5N(NO) \cdot O)_3$	11,11% V

[1]) Sven Bodforss, Z. phys. Chem. **130** (1927), 85.

Vanadin-nitroso-β-naphtol-verbindung

Zu einer alkoholischen Lösung von 3 Mol Nitroso-β-naphtol wurde 1 Mol $VCl_3 \cdot 6H_2O$, und zur Abstumpfung des gebildeten Chlorwasserstoffes ein Überschuß von alkoholischer Lithiumacetatlösung zugesetzt. Bei Zusatz von Wasser entstand eine braune Fällung, die im Schwefelsäure-Vakuumexsikkator getrocknet wurde.

Gefunden:	gewichtsanalytisch	8,93, 8,86% V
,,	titrimetrisch	9,08, 9,09% V
Berechnet für	$V(NO \cdot C_{10}H_6O)_3$	8,99% V.

Vanadin(-3-)ferrocyanid

Werden Lösungen von Vanadintrichlorid und Ferrocyankalium gemischt, so bekommt man je nach den Konzentrationen und Mischungsbedingungen entweder einen amorphen, rotbraunen Niederschlag oder eine gleichgefärbte Sole, also ungefähr wie es bei der Bildung von Berlinerblau der Fall sein kann. Sind die Lösungen genügend verdünnt, ist es leicht, das „Vanadinberlinerblau" als eine prächtig rubinrote Sole zu erhalten. Man verfährt dabei zweckmäßig nach folgender von Mag. Phil. G. Holst ausgearbeiteten Vorschrift. Es wurden mit ausgekochtem Wasser frisch hergestellte 0,015 m-VCl_3- (*A*) und 0,025 m-$K_4Fe(CN)_6$ (*B*)-Lösungen verwendet. 15,5 cm³ von *B* wurden mit luftfreiem Wasser auf etwa 200 cm³ verdünnt und zu dieser Lösung die ebenfalls auf 200 cm³ verdünnte Menge von 34,5 cm³ von *A* unter Rühren zugesetzt und auf 500 cm³ ergänzt. Die so erhaltene kolloide Lösung ist ganz klar, von rubinroter Farbe, und wenigstens einige Tage in gutgeschlossenem Gefäße unverändert haltbar. Sie ist auf Vanadin gerechnet 0,001 molar.

Die Mizelle zeigen bei Kataphoreseversuchen negative Ladung an und eine Beweglichkeit (Verschiebungsgeschwindigkeit der gefärbten Grenzfläche gegen eine 0,001 n-KNO_3-Lösung) von $5 \cdot 10^{-4}$ cm²·sec⁻¹·Volt⁻¹, also einen für ähnliche Kolloide ziemlich normalen Wert[1]).

Flockung durch Elektrolyte. In Übereinstimmung mit der negativen Ladung der Mizelle wird die Sole mit steigender Valenz der Kationen immer salzempfindlicher. Salze mit organischen Anionen, wie Citrate und Oxalate, lassen sich nicht benutzen; es tritt Farbenänderung ein, die auf chemischen Umsatz zwischen Salz und

---

[1]) Für eine Berlinerblausole haben Whitney u. Blake, Journ. Am. chem. Soc. **26** (1904), 1339 den etwas korrigierten Wert von $4 \cdot 10^{-4}$ cm²·sek⁻¹·Volt⁻¹ beobachtet.

dem Vanadinferrocyanid (Bildung organischer Komplexe) schließen läßt.

Die beobachteten Ausflockungskonzentrationen (C) sind approximativ, da die Koagulation eine Zeitfunktion ist.

KCl	$C \sim 0{,}05$—$0{,}07$ n.
K_2SO_4	$C \sim 0{,}07$—$0{,}1$ n.
$CaCl_2$	$C \sim 0{,}005$—$0{,}01$ n.
$AlCl_3$	$C \sim 0{,}0005$—$0{,}001$ n.

Sole, die in umgekehrter Weise dargestellt sind (Zusatz von B zu A), verhalten sich ganz ähnlich.

Ultrafiltrierung. Die Mizelle, die durch gewöhnliches Filtrierpapier unverändert läuft, wird zum Teil durch ein „Membranfilter“ (nach ZSIGMONDY) zurückgehalten, aber bei Verwendung von „Ultrafeinfilter, mittel“, ist das Filtrat fast farblos.

Lund, *Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Dezember 1934.

Die Schmelz- und Umwandlungskurven der Eisarten aus schwerem Wasser

Von G. Tammann und G. Bandel

Mit 3 Figuren im Text

Aus den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen

Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1934

Der Schmelzpunkt des schweren Wassers liegt bei $+3{,}8^0$ [1]). Durch Zusatz von gewöhnlichem Wasser sinkt er mit abnehmendem Gehalt an schwerem Wasser linear auf den Schmelzpunkt des gewöhnlichen Wassers [2]). Hieraus ist zu schließen, daß sich aus den flüssigen Mischungen der beiden Wasserarten Eismischkristalle bilden.

Bei Drucken von 1—2400 kg/cm² kristallisiert aus dem gewöhnlichen Wasser das gewöhnliche Eis, Eis I, unter Volumenvergrößerung, bei höheren Drucken eine Eisart unter Volumenverkleinerung, das Eis III. Mit wachsendem Druck sinkt daher der Schmelzpunkt des Eises I zu tieferen Temperaturen und der des Eises III steigt mit wachsendem Druck an. Im Schnittpunkt der beiden Schmelzkurven sind die beiden Eisarten mit Wasser im Gleichgewicht und daher auch untereinander, aus diesem Grunde mündet in diesen Schnittpunkt die Gleichgewichtskurve der beiden Eisarten I und III. Erhöht man auf dem gewöhnlichen Eise I den Druck zwischen -25 und -40^0, so sinkt er, nachdem der Druck von etwa 2500 kg/cm² erreicht ist, sehr schnell ab, weil sich das Eis III, das erheblich dichter als das Eis I ist (etwa 19%), gebildet hat, und fällt auf den Gleichgewichtsdruck der beiden Eisarten, etwa 2100 kg/cm².

Es ist wahrscheinlich, daß die Schmelzkurve des Eises I aus dem schweren Wasser fast parallel der des Eises I aus gewöhnlichem Wasser verläuft. Dasselbe gilt für die Schmelzkurve des Eises III aus schwerem Wasser. Aber die Abstände der beiden Kurvenpaare werden wahrscheinlich nicht einander gleich sein, und

[1]) G. N. Lewis u. R. T. Macdonald, Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), 3057.

[2]) V. K. La Mer, W. C. Eichelberger u. H. C. Urey, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 248.

daher wird der Schnittpunkt der Schmelzkurve der beiden Eisarten aus schwerem Wasser nicht mit dem Schnittpunkt der beiden Eisarten aus gewöhnlichem Wasser zusammenfallen. Dasselbe muß für die Umwandlungskurve der beiden Eisarten I und III aus gewöhnlichem und schwerem Wasser gelten.

Eine genaue Bestimmung des Verlaufs der Schmelz- und Umwandlungskurven für schweres Wasser war zur Zeit noch nicht in Aussicht genommen. Es kam vielmehr darauf an, die Lage der Schmelz- und Umwandlungskurven der Eisarten aus gewöhnlichem und schwerem Wasser miteinander zu vergleichen.

Uns stand eine Mischung von gewöhnlichem und schwerem Wasser mit 58,3% schwerem Wasser (Dichte 1,0616) zur Verfügung. Die I. G. Farbenindustrie Bitterfeld hatte uns drei Liter angereichertes Wasser mit 0,52% schwerem Wasser überlassen. Herr Dr. Clusius stellte hieraus durch Elektrolyse eine Mischung mit 58,3% schwerem Wasser her.

3,0 g dieser Mischung wurden in einer Hülse aus Pergamentpapier in einen Stahlzylinder unter Petroläther gebracht, der Zylinder verschlossen und mit der Druckapparatur und dem Manometer verbunden. Durch Abkühlung wurden die beiden Wasserarten in Eis verwandelt. Darauf wurde bei gleichmäßiger Erwärmung (von -30 bis 0^0 in drei Stunden) des mechanisch umgerührten Bades (Alkohol-Trockeneis) die Badtemperatur und der Druck im Stahlzylinder von drei zu drei Minuten verfolgt. Genau in derselben Weise wurde mit 3,0 g gewöhnlichem Wasser verfahren. Die p—t-Linien für gewöhnliches Wasser und für das Gemisch mit schwerem Wasser wurden bei möglichst gleichen Anfangsdrucken und Anfangstemperaturen bestimmt.

1. In Fig. 1 sind zwei solcher p—t-Linien für gewöhnliches Wasser und die Mischung mit 58,3% schwerem Wasser wiedergegeben. Entsprechend der Temperatursteigerung wächst, solange nur Eis I vorhanden ist, der Druck linear mit der Temperatur an. Tritt das Schmelzen ein, so beginnt der Druck abzusinken, um nach Beendigung des Schmelzens wieder linear anzusteigen.

Die beiden p—t-Linien fallen nicht zusammen.

Das Absinken des Druckes beim Schmelzen des Eises der Mischung mit schwerem Wasser ist um 21,5% geringer als beim gewöhnlichen Wasser.

Außerdem beginnt der Druckabfall beim Eise mit schwerem Wasser bei einer Temperatur, die um 2—4^0 niedriger liegt als beim

gewöhnlichen Wasser. Der Grund dieser Abweichung mag dahingestellt bleiben.

Die p—t-Linie des Gemisches mit schwerem Wasser verläuft, nachdem etwa ein Drittel geschmolzen ist, bei Temperaturen, die im Mittel um 1,9° höher liegen als die des gewöhnlichen Wassers. Solche p—t-Linien wurden bei Anfangsdrucken von etwa 600, 1000, 1500 und 2450 kg/cm² aufgenommen. Die für diese Paare von p—t-Linien gefundene Differenz Δt ist in der Tabelle angegeben. Wenn die Schmelzpunkte der Mischungen von schwerem und gewöhnlichem Wasser linear mit ihrer Zusammensetzung sich ändern und der Schmelzpunkt des schweren Wassers bei 3,8° liegt, so ist zu erwarten, daß der Schmelzpunkt der untersuchten Mischung mit 58,3% um 2,2° höher liegt als der des Eises aus gewöhnlichem Wasser.

Man kann also sagen, daß die Schmelzkurve des Eises I aus der untersuchten Mischung etwa 2° höher liegt als die Schmelzkurve des Eises I aus gewöhnlichem Wasser.

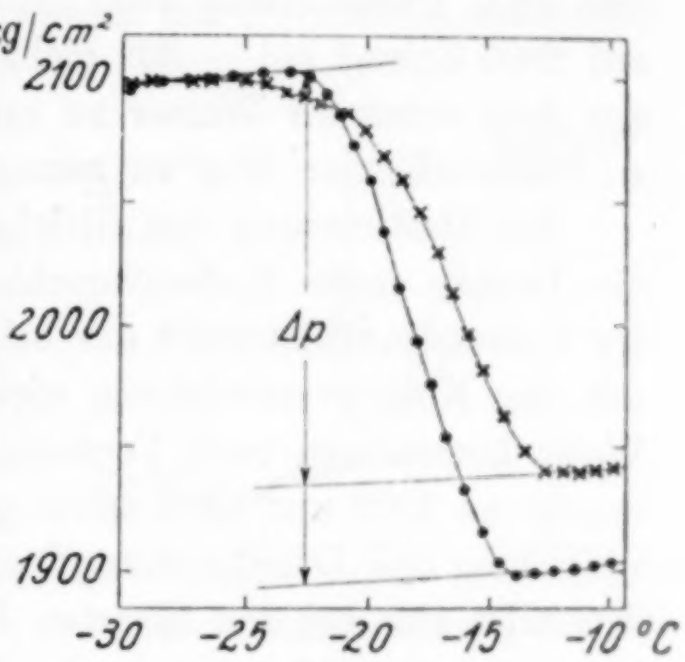


Fig. 1

Die Punkte der p—t-Linie beziehen sich auf das Schmelzen von Eis I aus gewöhnlichem Wasser, die Kreuze auf das Schmelzen von Eis I aus der Mischung mit 58,3% schwerem Wasser

Anfangsdruck kg/cm²	Δp in kg/cm²		ΔV in cm³/g		$\frac{\Delta V \text{ (gewöhnl. Wasser)}}{\Delta V \text{ (Mischung)}}$	Δt in °C
	gewöhnl. Wasser	Mischung	gewöhnl. Wasser	Mischung		
600	90	79	0,111	0,098	1,14	1,9
1010	133	113	0,135	0,115	1,17	1,9
1470	167	144	0,147	0,127	1,16	1,7
2100	214	168	0,168	0,132	1,27	2,2

Das Verhältnis der Volumenänderungen in Kubikzentimeter pro Gramm beim Schmelzen des Eises I aus gewöhnlichem und aus der Mischung mit schwerem Wasser liegt, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, zwischen 1,14 und 1,27. Auch wenn man die Volumenänderung auf gleiche Volumina der beiden Wasserarten bezieht, so ist die Volumenänderung beim gewöhnlichen Wasser größer als bei der Mischung mit schwerem Wasser.

2. Die Umwandlung des Eises I in das dichtere Eis III kann durch Drucksteigerung auf das Eis I bei Temperaturen zwischen -20 und -35^0 erzwungen werden. Bei dem Eise I aus dem gewöhnlichen Wasser trat die Umwandlung in das Eis III bei vier Versuchen nur das erstemal nicht ein, trotzdem der Druck auf 2800 kg/cm² gesteigert war. Beim Eise aus dem schweren Wasser trat diese Umwandlung auch bei dreimaliger Steigerung des Druckes auf 2800 kg/cm² bei -30^0 nicht ein. Um die Bildung von Eis III aus dem schweren Wasser zu erzwingen, mußte ein anderer später zu beschreibender Weg zu seiner Herstellung beschritten werden.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke wurden bei $-30{,}4^0$ die Drucke nach Kolbenverschiebungen von je 0,1 cm³ bestimmt. Im Unwandlungsintervall der beiden Eisarten ändert sich der Druck mit der Kolbenverschiebung nicht oder nur sehr wenig. Auf diese Weise konnten in zwei Versuchen die Grenzen der Gleichgewichtsdrucke zu 2103 und 2104 sowie zu 2087 und 2089 kg/cm² bei Drucksteigerung und Drucksenkung bestimmt werden. Der Gleichgewichtsdruck ist also bei den Eisarten I und III aus gewöhnlichem Wasser bei $-30{,}4^0$ 2096 ± 8 kg/cm². Für die Eisarten aus dem schweren Wassergemisch ergaben sich in der gleichen Weise 2201 und 2193 sowie 2179 und 2182 kg/cm², der Gleichgewichtsdruck also zu 2188 ± 13 kg/cm² bei $-30{,}8^0$.

Der Gleichgewichtsdruck der Eisarten I und III liegt also bei -30^0 bis -31^0 für die Eisarten aus schwerem Wasser um 92 ± 11 kg/cm² höher als für die aus dem gewöhnlichen Wasser.

Die Volumenänderung bei der Umwandlung von Eis I in Eis III aus gewöhnlichem Wasser wurde bei -31^0 zu 0,20 cm³/g bestimmt in Übereinstimmung mit dem Wert von P. W. Bridgman[1]) zu 0,192 cm³/g. Bei der Mischung mit schwerem Wasser ergab sich aber der Wert $\Delta V = 0{,}16$ cm³/g.

3. Das Eis III entsteht nicht durch Abkühlung des schweren Wassers bei Drucken über 2800 kg/cm² wie das Eis III aus dem gewöhnlichen Wasser[2]). Es entsteht auch nicht aus dem Eise I durch Drucksteigerung auf dasselbe bei -30^0 bis 2800 kg/cm². Daher mußte, um es zu erhalten, folgender Weg eingeschlagen werden.

Bei der Abkühlung des schweren Wassergemisches unter dem Druck von 2800 kg/cm² entstand aus dem unterkühlten Wasser bei -34^0 das Eis V im instabilen Zustande. Bei darauffolgender Druck-

[1]) P. W. Bridgman, Z. anorg. Chem. **77** (1912), 377.

[2]) G. Tammann, Z. phys. Chem. **72** (1910), 618.

senkung verwandelt sich dieses bei 2300 kg/cm² in das Eis III mit einer Volumenvergrößerung von etwa 0,042 cm³/g, P. W. Bridgman fand für die entsprechende Umwandlung der beiden Eisarten aus gewöhnlichem Wasser 0,0545 cm³/g.

Darauf wurde eine p—t-Linie aufgenommen, welche in Fig. 2 mit der des Eises III aus gewöhnlichem Wasser verglichen ist. Auch das Eis III aus schwerem Wasser beginnt um 3° tiefer zu schmelzen als das Eis III aus gewöhnlichem Wasser. Nachdem aber ein Teil des Eises geschmolzen ist, verläuft der Druckanstieg beim Schmelzen des Eises III aus dem schweren Wasser bei etwas höheren Temperaturen als der beim Schmelzen des Eises III aus gewöhnlichem Wasser. Dieser Unterschied beträgt 1,3°, er ist also um $^1/_3$ geringer als der Unterschied bei den Schmelzkurven des Eises I aus schwerem und gewöhnlichem Wasser, der im Mittel 1,9° beträgt.

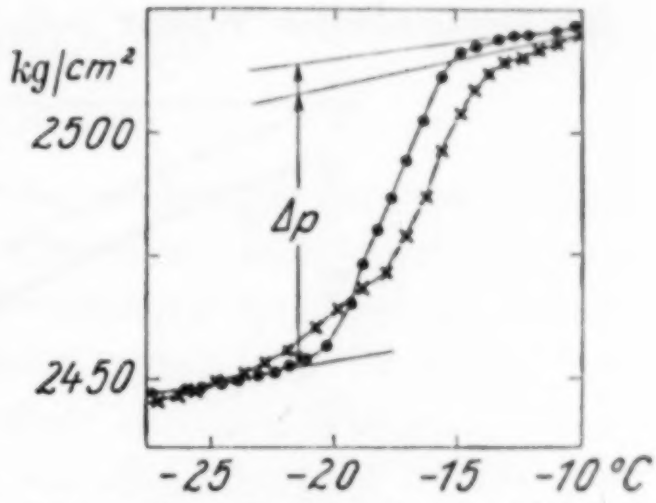


Fig. 2. Die Punkte der p—t-Linie beziehen sich auf das Schmelzen von Eis III aus gewöhnlichem Wasser, die Kreuze auf das Schmelzen von Eis III aus der Mischung mit 58,3% schwerem Wasser

Auch der Druckanstieg beim Schmelzen des Eises III aus schwerem Wasser ist kleiner als der beim Schmelzen des Eises III aus gewöhnlichem Wasser. Diese Druckanstiege betragen beim Anfangsdruck des Versuchs der Fig. 2 57,5 und 52 kg/cm² entsprechend der Volumenvergrößerung von 0,043 und 0,039 cm³/g.

4. Eis I aus dem Gemisch mit 58,3% schwerem Wasser wurde auf — 61,0° abgekühlt und bei konstanter Temperatur der Druck gesteigert. Dabei wandelte sich das Eis I beim Druck von 2490 kg/cm² und bei einem zweiten Versuch bei 2340 kg/cm² in Eis II um. Bei Drucksenkung über dem Eis II trat die Umwandlung in Eis I bei zwei Versuchen bei 2128 und 2150 kg/cm² ein. Der Gleichgewichtsdruck der Eisarten I und II müßte zwischen diesen Drucken bei etwa 2277 kg/cm² liegen. Beim entsprechenden Versuch mit gewöhnlichem Wasser ergaben sich 2112 und 2009 sowie 1775 und 1798 kg/cm², im Mittel 1948 kg/cm². Demnach ist der Gleichgewichtsdruck der beiden Eisarten I und II bei — 61,0° für das Gemisch mit 58,3% schwerem Wasser um etwa 340 kg/cm² zu höheren Drucken verschoben.

Nachdem sich das Eis II aus schwerem Wasser gebildet hatte, wurde eine p—t-Linie aufgenommen beim Anfangsdruck von 2810 kg/cm². Bei — 26,6° und 2850 kg/cm² begann die Umwandlung von Eis II in Eis III und letzteres begann bei etwa — 19° zu schmelzen. Beim entsprechenden Versuch mit gewöhnlichem Wasser lag die Umwandlung von Eis II in Eis III beim gleichen Druck um etwa 0,5° tiefer.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse gibt Fig. 3. In ihr sind für gewöhnliches Wasser voll ausgezogen folgende Gleichgewichts-

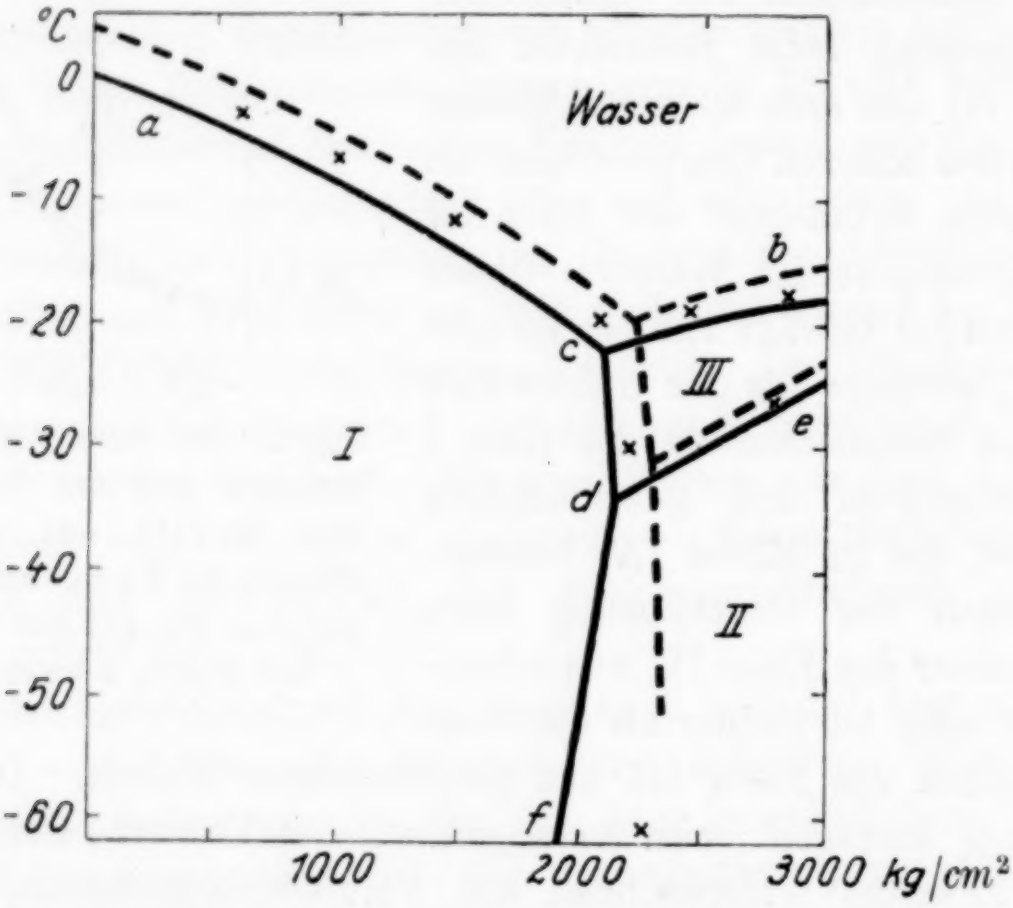


Fig. 3. Zustandsdiagramm der beiden Wasserarten und der aus ihnen sich bildenden Eisarten

kurven: $a\,c$ ist die Schmelzkurve des Eises I, $c\,b$ die des Eises III, $c\,d$ die Umwandlungskurve der Eisarten I und III, $d\,f$ die von I und II und $d\,e$ die von II und III. Die jetzt bestimmten Gleichgewichtspunkte der Mischung mit 58,3% schwerem Wasser sind in der Fig. 3 durch Kreuze kenntlich gemacht. Auf Grund dieser sind die gestrichelten Kurven extrapoliert für das reine schwere Wasser. Sie sollen die entsprechenden Gleichgewichtskurven der Eisarten aus dem schweren Wasser angeben.

Göttingen, *Aus den Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1934.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 63. [1])

Das System Rhenium–Phosphor [2])

Von Haakon Haraldsen

Mit 5 Figuren im Text

Seit einer Reihe von Jahren werden im Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover Untersuchungen über die tensimetrische Analyse von Metallphosphor-Systemen durchgeführt[3]). Im Rahmen dieser Arbeiten wurde auf Anregung von Professor Dr. W. Biltz auch das System Rhenium–Phosphor untersucht; es lag dies um so näher, als das Hannoversche Institut zur Chemie des Rheniums eine größere Anzahl von Beiträgen geliefert hat.

Eine Hauptschwierigkeit der Untersuchung lag darin, Rhenium und Phosphor zur Reaktion zu bringen. Zunächst glaubte man, daß ein Erhitzen auf 500—600° genüge und verlor viel Mühe und Zeit damit, solche Präparate zu untersuchen, die sich aber nachher nur als Gemische der beiden Elemente erwiesen. Erst Erhitzen auf eine Temperatur über 700° führte eine Reaktion herbei. Die Schwierigkeiten bei der Darstellung der Ausgangsstoffe für die weitere Untersuchung rechtfertigen es, daß der Synthese der Rheniumphosphide ein besonderer Abschnitt gewidmet ist (I). Im Abschnitt II finden sich dann Angaben über den Nachweis der im Gleichgewicht stabilen

---

[1]) Abhandlung Nr. 62 (irrtümlich mit 61 bezeichnet): W. Biltz, G. Rohlffs, H. U. v. Vogel, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 113.

[2]) Vgl. Vortrag von H. Haraldsen auf der Tagung der Chemiedozenten der mittel- und ostdeutschen Hochschulen, Breslau, Z. angew. Chemie **46** (1933), 748.

[3]) An Veröffentlichungen liegen in dieser Reihe bisher vor: a) H. Haraldsen u. W. Biltz: „Über die Verwandtschaft von Phosphor zu Gold und zu Silber". Z. Elektrochem. **37** (1931), 502. b) H. Haraldsen: „Die tensimetrische Analyse der Systeme Gold–Phosphor, Silber–Phosphor und Kupfer–Phosphor". Skrifter Norske Videnskaps-Akademi, Oslo, Mat.-Naturv. Kl. **1932**. Nr. 9. Dissertation, Göttingen. c) W. Franke, K. Meisel, R. Juza u. W. Biltz: „Über die Verwandtschaft von Phosphor zu Eisen. Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 346.

Verbindungen. Da die Präparate in Temperaturgebieten, in denen der Phosphordruck schon erhebliche Werte erreicht, noch nicht schmelzen, kam nur die tensimetrische Methode in Frage, die für das Konzentrationsgebiet ReP_3 bis $ReP_{0,5}$ durchgeführt wurde. Die hier erhaltenen Ergebnisse wurden durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen ergänzt; dadurch konnte auch das mit unserer tensimetrischen Methode nicht mehr erfaßbare Gebiet $ReP_{0,5}$ bis Re aufgeklärt werden. — Abschnitt III enthält Angaben über die Eigenschaften der gefundenen Verbindungen, insbesondere über ihre Dichten und Molekularvolumina, sowie über die Bildungswärmen und Affinitäten der zu ihrer Bildung führenden Reaktionen, soweit diese den Dampfdrucken zu entnehmen sind.

I. Präparatives

Für die präparativen Versuche wurde ein besonders fein verteiltes Rhenium benutzt, das folgendermaßen dargestellt war. Kaliumperrhenat wurde im Wasserstoffstrom reduziert, erst bei 500 bis 600° im Silberschiffchen und dann, nach Auswaschen mit heißem Wasser, bei 1000—1050° im Porzellanschiffchen. Das erhaltene Metall erhitzte man im Sauerstoffstrom bei 500° und löste das entstandene gelbe Oxyd (Re_2O_7) in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu Ammoniumperrhenat, das durch Reduktion bei 1000—1100° im Wasserstoffstrom ein graues, fein verteiltes, sehr reines Metall lieferte[1]).

Der verwendete rote Phosphor war durch Erhitzen von farblosem Phosphor in evakuierten Bombenröhren dargestellt; letzterer war vorher durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt worden[2]).

Darstellung der Rheniumphosphide. Zunächst versuchte man, die Rheniumphosphide durch gemeinsames Erhitzen der beiden Elemente in einem evakuierten, abgeschmolzenen Quarzrohr bei 500—600° darzustellen, da sich diese Temperatur bei den früher untersuchten Gold-, Silber- und Kupfer–Phosphor-Systemen als günstig erwiesen hatte. Es stellte sich aber heraus, daß selbst eine Temperatur von etwa 700° bei tagelangem Erhitzen und langsamem Abkühlen nicht genügte, um die Bildung eines Rheniumphosphides herbeizuführen. Auch die Verwendung eines Überschusses von Phos-

[1]) Weitere Einzelheiten vgl. W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Nachr. v. d. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen, Math.-phys. Kl. III, Nr. 12 (1931), S. 191.

[2]) Vgl. E. HEINERTH u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 169.

phor führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis, obwohl der Phosphordampfdruck bei den benutzten Temperaturen 40—50 Atm. betragen dürfte. Es bildeten sich, wie röntgenographisch und tensimetrisch nachgewiesen werden konnte, nur Gemische aus metallischem Rhenium und rotem Phosphor (Präparate 4 und 5 der Tabelle 1)[1]). Erst als die Präparate auf Temperaturen über 800° erhitzt worden waren, ließ sich feststellen, daß eine Reaktion zwischen Rhenium und Phosphor stattgefunden hatte.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Rhenium–Phosphidpräparate hing weitgehend von den Versuchsbedingungen ab, d. h. von dem Verhältnis Rhenium zu Phosphor in der Einwaage und von der bei der Darstellung verwendeten Temperatur. Einen Überblick über die verschiedenen Präparate und ihre Darstellung gibt Tabelle 1 (S. 400).

Die Präparate 6 und 7 waren die ersten, bei denen eine Reaktion zwischen Rhenium und Phosphor stattfand. Um diese Präparate darzustellen, verwendete man ein zweischenkeliges Quarzrohr, das nach der Füllung evakuiert und abgeschmolzen wurde. Der eine Schenkel enthielt das Metall und steckte in einem Ofen, dessen Temperatur auf 1200° gebracht werden konnte. Der zweite Schenkel, der aus dem Ofen herausragte, war mit weißem Phosphor beschickt. Mit Hilfe einer Heizwickelung brachte man den Phosphor auf eine Temperatur von etwa 320—340°, bei der weißer Phosphor einen Dampfdruck von 2—3 Atm. besitzt; gleichzeitig erhitzte man das Metall auf 1200°. Dabei wurde ein Teil des Phosphordampfes vom Rheniummetall aufgenommen. Das ging u. a. daraus hervor, daß im DEBYE-SCHERRER-Diagramm der so erhaltenen Präparate die Rheniumlinien fehlten, dafür aber neue Linien auftraten. Wie die Analyse zeigte, waren die Präparate verhältnismäßig phosphorarm; auch war die Zusammensetzung der beiden Präparate etwas verschieden und entsprach keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnis.

Da es für die tensimetrische Analyse wichtig ist, ein möglichst phosphorreiches Präparat als Ausgangsstoff zu besitzen, wurde versucht, durch Verlängerung der Heizperiode, mehrfaches Wiederholen des Erhitzens und durch Verlangsamen des Abkühlens ein höheres Phosphid darzustellen. Trotzdem war die Zusammensetzung des Präparates (Präparat Nr. 10) dieselbe wie die der

[1]) Bei dem tensimetrischen Abbau solcher Präparate erhielt man Hinweise, daß die in der Literatur für die Dampfdrucke des roten Phosphors angegebenen Werte zu hoch sind. Man fand nämlich bei den Rhenium–Phosphor-Gemischen Phosphordrucke, die wesentlich niedriger sind, als die in der Literatur angegebenen. Dies könnte natürlich damit zusammenhängen, daß etwas Rhenium im Phosphor gelöst war und daher den Dampfdruck erniedrigte. Dagegen spricht aber, daß man bei einer Probe roten Phosphors ohne Rheniumzusatz die gleichen niedrigeren Drucke fand. Man beobachtete z. B. bei 438° 650 mm, während A. SMITS und S. C. BOKHORST, Z. phys. Chem. **91** (1916), 271 bei dieser Temperatur 1,5 Atm. angeben. Freilich muß es dahingestellt bleiben, ob man dem roten Phosphor überhaupt einen von Präparat zu Präparat gleichen Dampfdruck zuschreiben darf.

Tabelle 1

Präparat Nr.	Atomverhältnis in der Einwaage Re : P	Anheizperiode		Heizperiode		Abkühlungsperiode		Analyse des Präparates		Formel des Präparates ReP_n
		Zeit in Stdn.	Temperatur	Zeit in Stdn.	Temperatur	Zeit in Stdn.	Temperatur	% Re	% P	
4	1 : 4,4			30	600— 620	24 288	550— 500 500— 450			Gemische aus Rhenium und Phosphor
5	1 : 11			120	450— 470			38,72	61,10	$ReP_{9,5}$
6	1 : 2,4			1	1200	3	1200— 600	80,88	19,07	$ReP_{1,42}$
7	1 : 3,2	3	600—1200	1	1200	3	1200— 600	81,57	18,23	$ReP_{1,34}$
8	1 : 2,9	2	800—1000	13	1000—1050	3	1000— 470	70,10	29,76	$ReP_{2,55}$
9	3 : 1	5	400—1200	1	1200					Re_3P Auf Grund der Einwaage angenommen, nicht analysiert
				4	1000—1050					
10	1 : 3,2	2	700—1000	6	800	4	670— 350			$ReP_{1,4}$ Ohne Analyse, auf Grund der Gewichtszunahme des Rheniummetalles berechnet
				40	670— 700					
						13	1000— 900			
11	1 : 3	1	800—1000	7	1000—1050	8	900— 700	69,77	30,06	$ReP_{2,59}$
						18	bei 700			
12	5 : 1	3	800—1200	1	1200	1	1200—1050			Re_5P Auf Grund der Einwaage angenommen
						1	1050— 680			
13	1 : 3	2	20— 800	45	780— 840	10	780— 740			
						14	740— 660	70,33	29,60	$ReP_{2,53}$
14a	1 : 9,5 (Präparat Nr. 5)			21	800	21	800— 650			Nicht analysiert. Auf Grund der Gewichtsabnahme angenommene Zusammensetzung ReP_5
14	1 : 5 (Präparat Nr. 14a)			4	450— 470			68,28	31,60	$ReP_{2,78}$
						10	1200—1050			
15	5 : 2	2	20—1200	1	1200	9	1050— 950	93,54	6,30	$ReP_{0,40}$
						5	950— 650			
						16	800— 750			
16	1 : 3,4	3	20— 800	28	800— 840	11	750— 650	66,82	33,14	$ReP_{2,98}$
						5	1200—1100			
17	2 : 1	2	20—1200	1	1200	12	1100—1000	92,42	7,55	$ReP_{0,49}$
						8	1000— 670			
18	1 : 1	1	20—1000	14	1000—1100	4	1000— 670	85,60	14,30	$ReP_{1,00}$
19	1 : 2,1	1	20— 900	24	900— 900	16	900— 840	76,21	24,79	

Präparate 6 und 7. Es scheint also mit dieser Versuchsanordnung unmöglich, durch Erhitzen des Metalles in einer Phosphordampfatmosphäre von 2—3 Atm. Druck wesentlich phosphorreichere Präparate als $ReP_{1,4}$ zu erhalten.

Daß aber doch höhere Rheniumphosphide existieren, zeigte das Präparat 8. Bei der Darstellung dieses Präparates wurde ein inniges Gemisch aus metallischem Rhenium und rotem Phosphor im Atomverhältnis 1 : 2,9 in einem starkwandigen, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzrohr auf 1050° erhitzt, ohne daß ein Teil des Rohres aus dem Ofen herausragte. Nach dem Abkühlen war nur wenig Phosphor unverbunden zurückgeblieben; das Präparat besaß die Zusammensetzung $ReP_{2,55}$ (Präparat 8) und ergab ein anderes Röntgenogramm als die Präparate 6 und 7.

Die Präparate 11 und 13 wurden in ganz ähnlicher Weise hergestellt; jedoch ging man nicht vom metallischen Rhenium, sondern von Präparat 10 ($\sim ReP_{1,4}$) und Phosphor aus und wendete etwas andere Temperaturen an. Sie hatten eine ähnliche Zusammensetzung wie Präparat 8.

Um ein noch phosphorreicheres Präparat zu erhalten, wurde bei Präparat 14a ein besonders phosphorreiches Gemisch (1 : 9,5) ebenso wie das vorhergehende Präparat auf 800° erhitzt. Die rotbraune Farbe des Präparates ließ auf freien Phosphor schließen. Dieser wurde bei 450—470° abdestilliert, indem das Präparat in einem Quarzrohr erhitzt wurde, dessen eines Ende aus dem Ofen herausragte und mit Eis gekühlt wurde. Das erhaltene Präparat 14 war etwas phosphorreicher als die Präparate 8 und 11.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde dann das Präparat 16 dargestellt. Man ging von Präparat 10 ($\sim ReP_{1,4}$) und Phosphor im Verhältnis Re : P = 1 : 3,4 aus; Erhitzen auf 800—840°, wie beim Präparat 8 beschrieben, lieferte ein Präparat der Zusammensetzung $ReP_{2,98}$. Ein phosphorreicheres Präparat versuchte man nicht darzustellen, da nach den eben erwähnten Versuchen (vgl. besonders das Präparat 14) dies wenig aussichtsreich erschien.

Die Präparate 9, 12, 15, 17, 18 und 19 schließlich sind alle in ähnlicher Weise wie Präparat 8 dargestellt und dienten zu Röntgenuntersuchungen und Dichtemessungen.

Sämtliche Präparate waren pulverförmig; selbst beim Erhitzen auf 1200° trat kein Schmelzen ein; nur ein schwaches Zusammensintern war zu beobachten. Die Farbe war je nach dem Phosphorgehalt blauschwarz bis grau; je phosphorreicher die Präparate waren, desto dunkler war die Farbe. Die Präparate lösten sich nur sehr langsam in Mineralsäuren und auch alkalische Oxydationsmittel wie Perhydrol und Ammoniak oder Natronlauge griffen nur langsam an.

Zur Analyse schloß man die Präparate in einem Nickeltiegel mit der zehnfachen Menge eines Gemisches gleicher Teile Natriumsuperoxyd und Natriumcarbonat auf und bestimmte in der wäßrigen Lösung der Schmelze das Rhenium als Nitronperrhenat und den Phosphor als Magnesiumpyrophosphat.

Das Rhenium wurde nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Nickeloxyde erst nach dem Verfahren von W. GEILMANN und F. WEIBKE[1]) als Sulfid abgeschieden und dann nach Lösen des Sulfids in Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd aus der neutralen Lösung mit Nitron gefällt[2]).

Der Phosphor wurde entweder in dem Filtrat der Sulfidfällung oder in einer besonderen Probe bestimmt. In beiden Fällen schlug man die Phosphorsäure zunächst mit Ammonmolybdatlösung nieder, löste dann den Niederschlag in gewöhnlicher Weise in Ammoniak und versetzte die Lösung mit Magnesiamixtur.

II. Nachweis der stabilen Verbindungen

a) Tensimetrische Analyse

Die bei der tensimetrischen Analyse benutzte Versuchsanordnung ist in den S. 397 Anm. 3 schon genannten Abhandlungen über Metall-Phosphorsysteme beschrieben worden[3]). In dem vorliegenden Fall schien es nach den bei den präparativen Versuchen gesammelten Erfahrungen nicht notwendig, wie beim System Silber–Phosphor eine Nachbehandlung der Präparate mit Phosphor im Tensimeter selbst vorzunehmen. Die Ergebnisse des thermischen Abbaus sind in Tabelle 2 und Fig. 1 zusammengestellt.

Tabelle 2

Isothermen

(Alle Gewichtsangaben in Milligramm, alle Druckangaben in mm Hg, alle Temperaturangaben in C°; u bedeutet Druckeinstellung „von unten", o „von oben"

Dissoziationsdruck Σp		Gesamtphosphor	Phosphor im Gasraume	Phosphor im Bodenkörper	Formel d. Bodenkörpers ReP_n n
Versuchsreihe 1. Einwaage: 1277 mg $ReP_{1,34}$ (Präparat Nr. 7) mit 232,9 mg Phosphor. Nach dem Abbau enthält der Bodenkörper 93,7 mg Phosphor, entsprechend einer Zusammensetzung von $ReP_{0,54}$. Volumen des Reaktionsraumes: 18 cm³. Die im Gasraume vorhandenen Phosphormengen können vernachlässigt werden					
1110°	u 9,6 o 9,0	151,7	—	149,7	0,86
1141°	u 15,0 o 16,1	151,7	—	149,7	0,86
1172°	o 51	220,6	—	218,6	1,26
	u 24,5	185,4	—	183,4	1,06
	u 24,1 o 26,7	151,7	—	149,7	0,86
	0	93,7	—	93,7	0,54

[1]) W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 289.

[2]) W. GEILMANN u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 311.

[3]) Vgl. H. HARALDSEN, Skrifter Norske Videnskaps-Akademi, Oslo, Mat.-Naturv. Kl. **1932**, Nr. 9. Die Versuchsanordnung ist weitgehend der von W. BILTZ u. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 162 für die tensimetrische Untersuchung der Sulfide beschriebenen ähnlich.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Dissoziationsdruck Σp	Gesamtphosphor	Phosphor im Gasraume	Phosphor im Bodenkörper	Formel d. Bodenkörpers ReP_n n
1193° u 33,0 o 36,0	151,7	—	149,7	0,86
1214° u 46,2 o 46,4	151,7	—	149,7	0,86

Versuchsreihe 2. Einwaage: 1069 mg $ReP_{2,59}$ (Präparat Nr. 11) mit 321,4 mg Phosphor. Nach dem Abbau enthält der Bodenkörper 72,0 mg Phosphor, entsprechend einer Zusammensetzung von $ReP_{0,58}$. Volumen des Reaktionsraumes: 17 cm³

935°	462	281,7	12,1	267,6	2,15
	136	259,7	3,4	254,3	2,05
	60	242,8	1,4	239,4	1,93
	0	149,7	—	149,7	1,20
956°	715	281,7	18,4	261,3	2,10
	144	259,7	3,4	254,3	2,05
986°	171	242,8	3,9	236,9	1,91
	0	149,7	—	149,7	1,20
1028°	388	259,7	8,7	249,0	2,00
	389	242,8	8,7	232,1	1,87
	0	149,7	—	149,7	1,20
1059°	682	242,8	15,0	225,8	1,82
	0	149,7	—	149,7	1,20

Σp bei					Phosphor im Bodenkörper	Formel d. Bodenkörpers ReP_n n
1110°	1141°	1172°	1193°	1214°		
u 8,6 o 9,3	u 13,7 o 15,1	u 23,8 o 23,4	u 33,3 o 33,2	u 45,6 o 45,6	147,7	1,19
o 9,0	o 15,2	u 24,7 o 25,6	u 34,2	u 47,4	120,2	0,97
u 8,8	u 15,0	u 25,1	u 34,8	u 47,0	98,1	0,79
o 8,9	o 15,3	u 24,3 o 25,2	u 33,4 o 34,3	u 46,0 o 46,4	83,5	0,67
0	0	0	0	0	72,0	0,58

Versuchsreihe 3. Einwaage: 1234 mg $ReP_{2,98}$ (Präparat Nr. 16) mit 408,8 mg Phosphor. Nach dem Abbau enthält der Bodenkörper 159,2 mg Phosphor, entsprechend einer Zusammensetzung von $ReP_{1,16}$. Volumen des Reaktionsraumes: 17 cm³

Dissoziationsdruck Σp		Gesamtphosphor	Phosphor im Gasraume	Phosphor im Bodenkörper	Formel d. Bodenkörpers ReP_n n
863°	68	389,2	1,9	385,3	2,81
	70	362,8	1,9	358,9	2,62
	66	327,1	1,8	323,3	2,36
	67	298,2	1,8	294,4	2,15

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Dissoziationsdruck Σp		Gesamtphosphor	Phosphor im Gasraume	Phosphor im Bodenkörper	Formel d. Bodenkörpers $RePn$ n
904°	209	389,2	5,6	381,6	2,78
	224	362,8	6,0	354,8	2,59
	214	327,1	5,7	319,4	2,33
	220	298,2	5,9	290,3	2,12
935°	493	389,2	13,2	374,0	2,72
	496	362,8	13,3	347,5	2,53
	490	327,1	13,1	312,0	2,27
	327	298,2	8,5	287,7	2,10
	58	281,0	1,4	277,6	2,02
	57	253,6	1,3	250,3	1,82
	59	218,7	1,4	215,3	1,57
	58	182,5	1,4	179,1	1,31
	0	159,2	—	159,2	1,16
956°	876	389,2	22,7	364,5	2,66
	860	362,8	22,3	338,5	2,47
	854	327,1	22,1	303,0	2,21
	367	298,2	9,3	286,9	2,09
986°	170	281,0	3,9	275,1	2,00
	173	253,6	4,0	247,6	1,80
	175	218,7	4,0	212,7	1,55
	171	182,5	3,9	176,6	1,29
	0	159,2	—	159,2	1,16
1028°	389	281,0	8,7	270,3	1,97
	395	253,6	8,8	242,8	1,77
	389	218,7	8,7	208,0	1,52
	384	182,5	8,6	171,9	1,25
	0	159,2	—	159,2	1,16
1059°	683	298,2	15,0	281,2	2,05
	690	281,0	15,2	263,8	1,92
	679	253,6	14,9	236,7	1,73
	681	218,7	15,0	201,7	1,47
	674	182,5	14,8	165,7	1,21
	0	159,2	—	159,2	1,16

In der Tabelle ist der abgelesene Zersetzungsdruck Σp angegeben, der sich aus den Partialdrucken des zweiatomigen (p_2) und des vieratomigen (p_4) Phosphordampfes zusammensetzt. Ferner ist die im Reaktionsraum insgesamt enthaltene und die bei jeder Messung gasförmig vorhandene Phosphormenge angegeben, außerdem noch die daraus unter Berücksichtigung des Gewichtes des Phosphorpfropfens im Phosphorhahn (2 mg) berechnete Phosphormenge im Bodenkörper. Schließlich ist in der letzten Spalte die Zusammensetzung des zu jeder Messung gehörigen Bodenkörpers enthalten, die man aus diesen Daten unter Zugrundelegung der Analyse des Abbauproduktes berechnet hat. Die in der Gasphase vorhandene Phosphormenge ist unter Berücksichtigung des von A. Stock, G. Gibson und E. Stamm[1]) bestimmten mittleren Molekulargewichts des Phosphordampfes ermittelt. Bei den Temperaturen von 1100° und aufwärts ist die im Gasraum vorhandene Phosphormenge so klein, daß sie vernachlässigt werden kann.

[1]) A. Stock, G. Gibson u. E. Stamm, Ber. 45 (1912), 3527.

Tabelle 2 und Fig. 1 zeigen, daß im Verlaufe der Isothermen vier Diskontinuitäten auftreten und zwar bei ReP_3, $ReP_{2,06}$, $ReP_{1,18}$ und $ReP_{0,56}$. Die diesen Werten am nächsten liegenden einfach zusammengesetzten Verbindungen sind: Rheniumtriphosphid ReP_3,

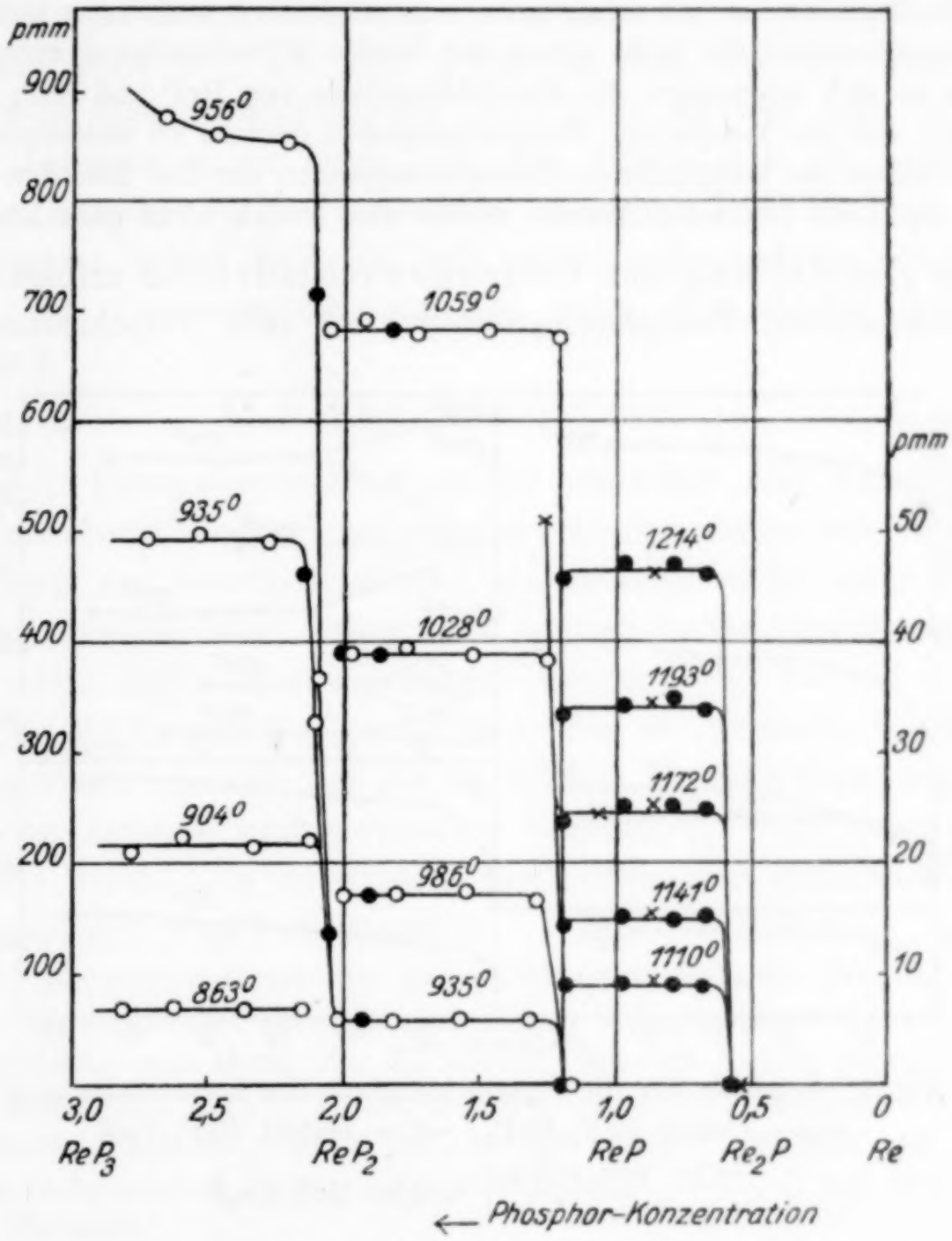


Fig. 1. Druck-Konzentrations-Diagramm des Rhenium-Phosphor-Systems
× Erster Versuch; ● Zweiter Versuch; ○ Dritter Versuch

Rheniumdiphosphid ReP_2, Rheniummonophosphid ReP und Dirheniumphosphid Re_2P bzw. $ReP_{0,5}$. Rheniumphosphide anderer Zusammensetzung existieren im Gleichgewicht mit Phosphordampf nicht. Das Gebiet $ReP_{0,5}$ bis zum metallischen Rhenium herunter läßt sich wegen der dazu erforderlichen hohen Temperaturen im Quarzgerät tensimetrisch nicht untersuchen.

Es fällt auf, daß hier — ähnlich wie auch in anderen Metall-Phosphor-Systemen — der Druck nicht immer genau bei einem einfachen Atomverhältnis abfällt, insbesondere ist dies der Fall bei $ReP_{1,2}$ und $ReP_{0,56}$. Es ist dies im Gebiet der intermetallischen Verbindungen, zu denen die vorliegenden Phosphide schon dem Aussehen nach zu rechnen sein dürften, ein ziemlich häufiger Fall; wie allgemein bekannt ist, sind die Stabilitätsgebiete der metallischen Phasen oft — im Gegensatz zu den salzartigen — ziemlich breit und liegen vielfach bei Zusammensetzungen, die nicht genau der idealen Gitterbesetzung entsprechen. Es wäre an sich interessant, die Stabilitätsgebiete von ReP und $ReP_{0,5}$ in Abhängigkeit von der Temperatur röntgenographisch genauer zu untersuchen. Bei der Ähnlichkeit der komplizierten Röntgendiagramme der drei höchsten Verbindungen (vgl. den folgenden Absatz) dürfte dies jedoch nicht ganz leicht sein.

Die Einstellung der Gleichgewichtsdrucke erfolgt in den drei vorhandenen Zweiphasengebieten mit sehr verschiedener Ge-

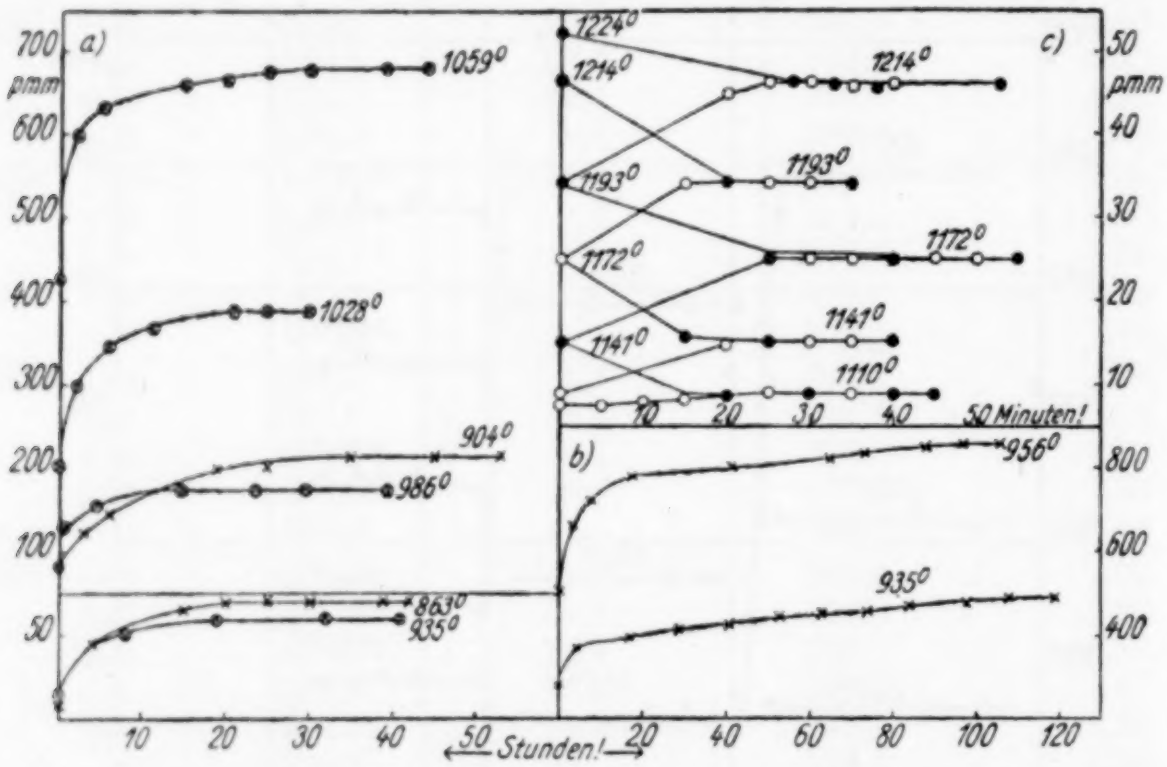


Fig. 2. Beispiele für die Geschwindigkeit der Druckeinstellung
—x— Gebiet ReP_3/ReP_2; —⊕— Gebiet ReP_2/ReP
—○— von unten, —●— von oben } Gebiet ReP/Re_2P

schwindigkeit. In Fig. 2 sind typische Beispiele für die Druckeinstellung verzeichnet. Im Gebiet $ReP_{0,5}$ bis ReP (Fig. 2c) lassen sich die Gleichgewichtsdrucke im Laufe von einigen Minuten sowohl „von unten" wie „von oben" einstellen. Die Druckkonstanz ist praktisch gleichzeitig mit der Temperaturkonstanz erreicht. Im Gebiet ReP_2 bis ReP (Fig. 2a) folgen die Druckänderungen den Temperaturänderungen nicht so momentan; erst nach 20—44 Stunden stellt sich bei konstant gehaltener Temperatur der konstante Druck ein. In dem dritten Zweiphasengebiet ReP_2 bis ReP_3 (Fig. 2a u. 2b)

vollziehen sich die Druckeinstellungen noch langsamer. Hier sind 2—5 Tage erforderlich, um bei unveränderter Temperatur einen konstanten Druck zu erreichen.

Sowohl im Gebiet ReP bis ReP_2 wie im Gebiet ReP_2 bis ReP_3 erfolgen die Druckeinstellungen von oben noch viel langsamer als von unten. In diesen Gebieten wurde deshalb auf eine Einstellung von oben verzichtet; um aber sicher zu sein, daß der eingestellte Druck dem Gleichgewichtsdruck nahe kam, wartete man bei konstanter Temperatur so lange, bis der Druck sich im Laufe von mehreren Stunden (3 bis 19 Stunden im Gebiet ReP bis ReP_2, 3 bis 9 Stunden im Gebiet ReP_2 bis ReP_3) nicht mehr änderte. Außerdem wurden die Druckeinstellungen bei jeder Temperatur mehrmals wiederholt.

b) Röntgenuntersuchung

Durch Röntgenaufnahmen sollte zunächst das Ergebnis der tensimetrischen Untersuchung gesichert werden, ferner war zu prüfen, ob in dem der tensimetrischen Untersuchung nicht mehr zugänglichen phosphorärmsten Gebiet noch weitere Verbindungen auftreten. Insbesondere sollte hier untersucht werden, ob die beiden Verbindungen Re_5P_2 und Re_3P existieren. Die erstgenannte Verbindung könnte man in Analogie mit der im System Mangan–Phosphor durch thermische Analyse nachgewiesenen Verbindung Mn_5P_2[1]) vermuten; die zweite würde dem im System Eisen–Phosphor vorhandenen Trieisenphosphid[2]) (Fe_3P) entsprechen.

Die Röntgenaufnahmen des phosphorärmsten Gebietes (Re bis $ReP_{0,54}$) sind im Hannoverschen Institut mit einem Müller-Kreuz-Fokusrohr und Kupferstrahlung von Herrn Dr. K. Meisel, dem ich hierfür bestens danken möchte, angefertigt (30 kV, 17 ma, Belichtungszeit 4—5 Stunden). Die phosphorreicheren Präparate wurden im Danziger Institut ebenfalls mit Kupferstrahlung aufgenommen (Siemens-Feinstrukturröhre, 30 kV, 17 ma, Belichtungszeit $1^1/_2$ Stunden).

Die Röntgendiagramme sind in Fig. 3 aufgezeichnet und zwar ist der unkorrigierte Abstand der zusammengehörigen Linien angegeben. Die Länge der Linien ist ein Maß ihrer Intensität.

Die Diagramme der phosphorreichen Präparate sind sehr linienreich und sind deshalb auch schwierig zu deuten. Soweit man aber überhaupt eine Aussage machen kann, bestätigen sie den tensi-

---

[1]) S. Zemczuzny u. N. Efremow, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 247.

[2]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, Erg.-Bd. I (1927), 235 und Erg.-Bd. II, 1 (1931), 316.

metrischen Befund. Die Diagramme der drei Phasen ReP, ReP_2 und ReP_3 zeigen nämlich trotz großer Ähnlichkeiten deutliche Unter-

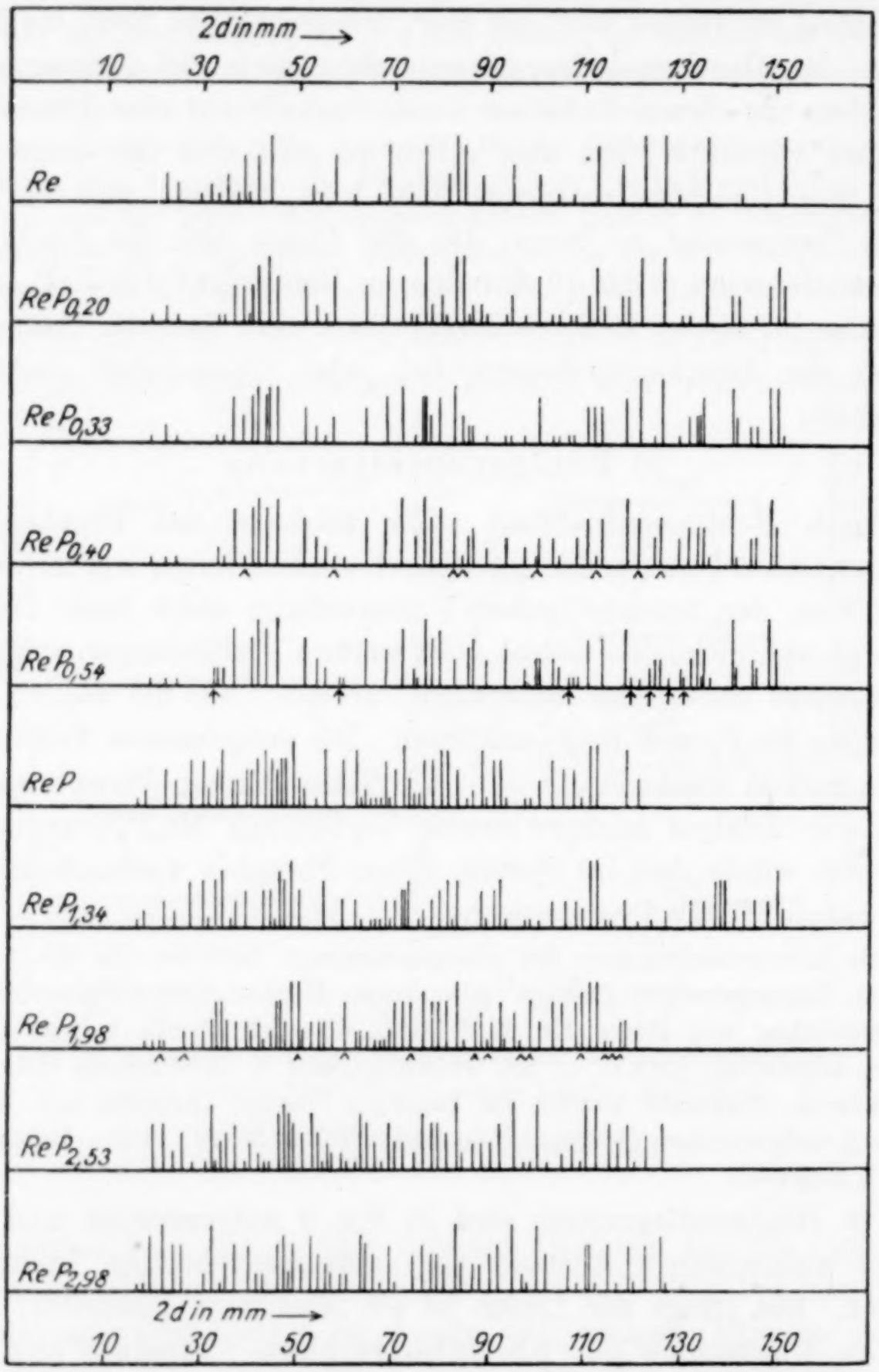


Fig. 3. Debye-Scherrer-Diagramme der Rheniumphosphide ($ReP_{0,54}$ ist durch Abbau gewonnen, die anderen Präparate sind synthetisch dargestellt, vgl. Tabelle 1)

schiede, insbesondere sind die Diagramme des ReP und ReP_3 deutlich voneinander verschieden. Schwieriger ist die Sachlage beim

ReP_2; jedoch finden sich auch hier Linien, die in den beiden anderen Diagrammen mit Sicherheit nicht vorhanden sind. Diese für das Diagramm der Verbindung ReP_2 charakteristischen Linien sind in der Figur mit $\wedge$ bezeichnet. Außerdem ist das Intensitätsverhältnis der Linien im ReP_2-Diagramm ein anderes als es sein müßte, wenn das Präparat ein Gemisch aus ReP und ReP_3 wäre. — Die Diagramme der Präparate $ReP_{1,34}$ und $ReP_{2,53}$ sind, wie nach dem tensimetrischen Befund zu erwarten ist, Überlagerungen von ReP und ReP_2 bzw. ReP_2 und ReP_3.

Für das phosphorarme Gebiet ist aus Fig. 3 deutlich zu ersehen, daß hier nur 2 Phasen auftreten, nämlich metallisches Rhenium und Dirheniumphosphid ($ReP_{0,5}$). Die Diagramme der beiden Präparate $ReP_{0,2}$ und $ReP_{0,33}$ setzen sich zweifellos aus den Diagrammen dieser beiden Phasen zusammen; eine dem Trieisenphosphid (Fe_3P) analoge Verbindung Re_3P existiert also im System Rhenium–Phosphor nicht.

Auch die Frage nach der Existenz von Re_5P_2 ist zu verneinen. In dem Diagramm des Präparates $ReP_{0,40}$ sind nämlich noch Linien zu erkennen, die offenbar vom metallischen Rhenium herrühren. Diese Linien, die in der Figur mit $\wedge$ vermerkt sind, treten in dem Rheniumdiagramm ziemlich stark hervor, in dem Diagramm des Präparates $ReP_{0,54}$ dagegen nur ganz schwach oder überhaupt nicht. Andererseits sind alle nicht vom Rhenium herrührenden Linien des $ReP_{0,40}$-Diagrammes im $ReP_{0,54}$-Diagramm vorhanden, das außerdem einige ganz schwache Linien enthält (in der Figur mit $\uparrow$ bezeichnet), die in den früheren Diagrammen nicht zu erkennen sind. Es ist deshalb zu schließen, daß Re_5P_2 auch nicht existiert und daß nur Rhenium und $ReP_{0,5}$ als selbständige Phasen in diesem Gebiet auftreten.

Eine Auswertung der Diagramme wurde nicht versucht; sie scheint auch wegen des Linienreichtums nicht sehr aussichtsreich. Eine Ähnlichkeit der Diagramme mit denen der entsprechend zusammengesetzten Eisenphosphide (vgl. dazu W. Franke, K. Meisel, R. Juza und W. Biltz[1]) ist nicht vorhanden. Die Struktur von ReP_2 ist deshalb kaum identisch mit dem von K. Meisel[2]) für FeP_2 gefundenen Markasittyp. Ebenso dürfte Re_2P nicht die von G. Hägg[3]) ermittelte Struktur von Fe_2P besitzen.

---

[1]) W. Franke, K. Meisel, R. Juza u. W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. 218 (1934), 346.

[2]) K. Meisel, Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 360.

[3]) G. Hägg, Nova acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis IV, 7, Nr. 1 (1929).

III. Die Eigenschaften der Rheniumphosphide

Im folgenden sind Angaben über die Dichten, Affinitätsverhältnisse und Bildungswärmen gegeben.

a) Dichtemessungen

Das Ergebnis der Dichtemessungen an einigen Rheniumphosphidpräparaten ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Die Dichten wurden an pulverförmigen Proben im Pyknometer mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt.

Tabelle 3

Dichtemessungen

(Dichte des Petroleums: $d_{25/4}$: 0,7928)

Präparat	g Einwaage	g verdrängtes Petroleum	Dichte $d_{25/4}$	Mol.-Vol.
$ReP_{0,49}$ (Nr. 17)	4,3331	0,2217	15,50	13,01
$ReP_{1,00}$ (Nr. 18)	3,3244	0,2198	11,99	18,13
$ReP_{1,98}$ (Nr. 19)	2,9034	0,2607	8,83	28,06
$ReP_{2,53}$ (Nr. 13)	1,8706	0,1883	7,88	33,60
$ReP_{2,98}$ (Nr. 16)	2,1862	0,2375	7,30	38,19

In Fig. 4 sind die gemäß der in Spalte 1 angegebenen Formeln berechneten Molekularvolumina in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Präparate eingetragen. Es ergibt sich eine lineare Beziehung. Der Phosphor wird also volumenadditiv gebunden. Für das metallische Rhenium erhält man durch Extrapolation das Volumeninkrement 8,1 cm³, ein Wert, der dem Atomvolumen des Elementes (8,8 cm³) beinahe entspricht. Für das Phosphorvolumen findet man aus der Steigung der Geraden das Inkrement 10,1 cm³, in guter Übereinstimmung mit dem Wert, den man bei anderen Phosphorverbindungen, besonders bei den Phosphiden der Metalle aus der vierten, sechsten und achten Gruppe, gefunden hat[1]).

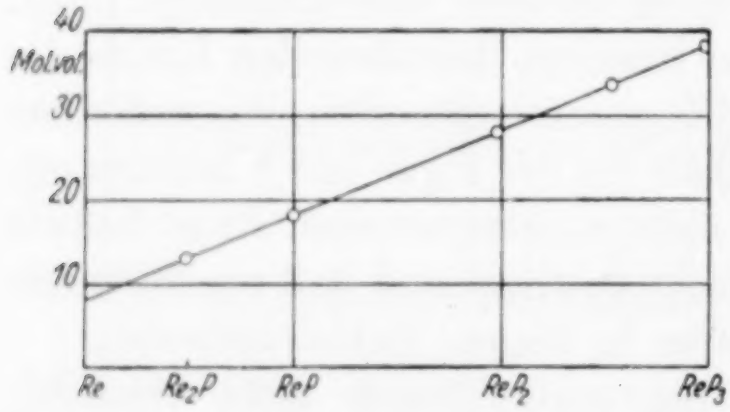


Fig. 4. Molekularvolumina der Rheniumphosphide

In der Reihe der Eisenphosphide ließ sich ein solches volumenadditives Verhältnis nicht nachweisen; auch waren dort die auf

[1]) E. Heinerth u. W. Biltz, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 176; W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 232.

Grund des Eisenvolumens subtraktiv berechneten Phosphorvolumina sämtlicher Verbindungen wesentlich kleiner als die hier angegebenen.

b) Bildungswärmen und Affinitätsverhältnisse

Auf Grund der in Fig. 5 wiedergegebenen Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsdrucke lassen sich die Bildungswärmen der

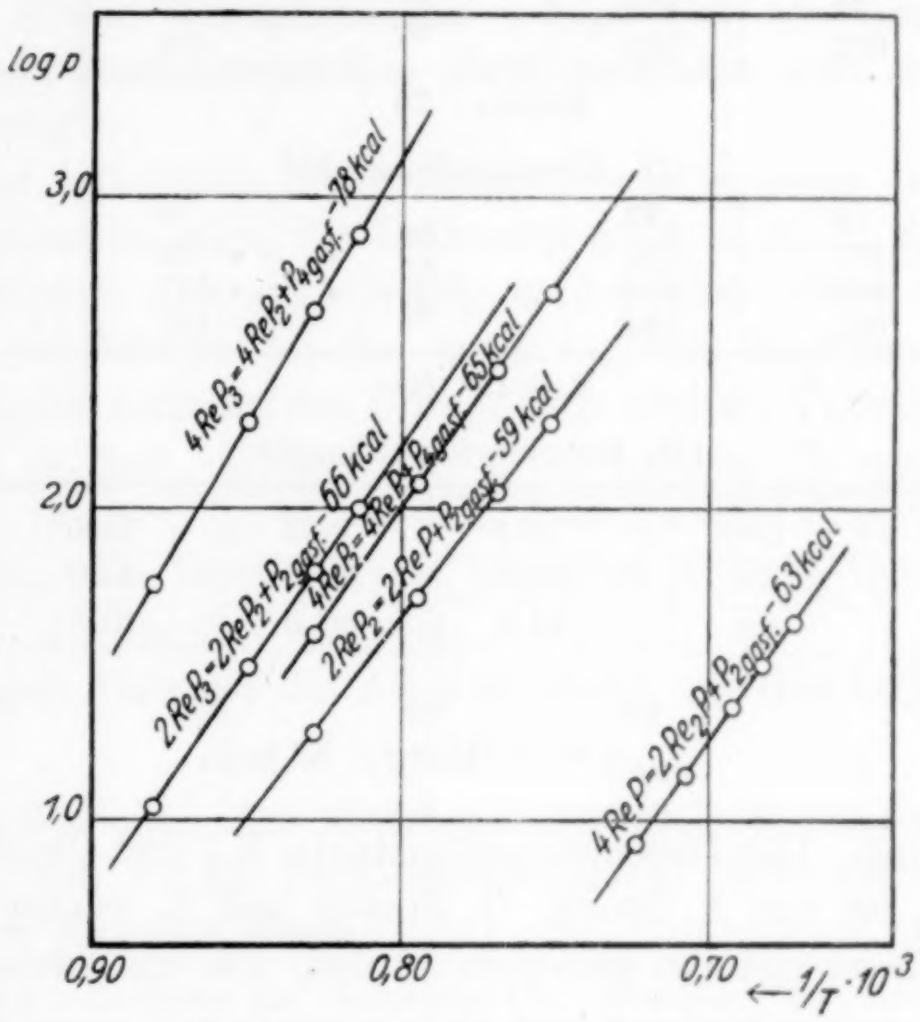


Fig. 5. Zersetzungsdrucke der Rheniumphosphide

nachgewiesenen Phosphide aus dem nächstniedrigen Phosphid und Phosphordampf („Teilbildungswärmen") in bekannter Weise nach VAN'T HOFF berechnen. Die „Gesamtbildungswärmen" aus Metall und Phosphordampf sind noch nicht zugänglich, da die Bildungswärme von Re_2P noch nicht bekannt ist.

Tabelle 4 enthält unter Σp die Mittelwerte der gemessenen Zersetzungsdrucke, die sich aus den Partialdrucken (p_4 und p_2) der Molekülarten P_4 und P_2 zusammensetzen. Zur Berechnung der Partialdrucke p_4 und p_2 selbst stehen die beiden Gleichungen:

$$1)\quad p_4 + p_2 = \Sigma p\,; \qquad 2)\quad \frac{p_2^{\,2}}{p_4} = K_T$$

Tabelle 4

Bildungswärmen der Rheniumphosphide

T (abs.)	Σp (mm Hg)	p_4	a: Q (kcal) nach VAN'T HOFF	p_2	b: Q (kcal) nach VAN'T HOFF
			I. Rheniumtriphosphid		
1136	68	57		11	
1177	217	186	76	31	67
1208	493	430	77	63	66
1229	863	762	80	101	66
			Mittel: 78		66
			II. Rheniumdiphosphid		
1208	58	39		19	
1259	172	120	66	52	60
1301	389	278	65	111	59
1332	681	494	63	187	58
			Mittel: 65		59

III. Rheniummonophosphid

T	1383	1414	1445	1466	1487
Σp	8,9	15,0	24,6	34,0	46,5
p_2	8,5	14,0	23,0	31,5	43,0
Q (kcal) nach VAN'T HOFF	63	64	63	63	
		Mittel: 63 kcal.			

zur Verfügung. Die Dissoziationskonstante K_T des Gleichgewichtes $P_4 \rightleftarrows 2P_2$ ist von A. STOCK, G. GIBSON und E. STAMM[1]) bei verschiedenen Temperaturen gemessen worden. Die uns interessierenden Werte lassen sich durch graphische Interpolation einer $\frac{1}{T}\Big/\log K_T$ Kurve ermitteln. Die so ermittelten Partialdrucke und die daraus nach VAN'T HOFF berechneten Bildungswärmen sind gleichfalls in Tabelle 4 enthalten. Aus diesen Daten folgen dann die thermochemischen Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Ia.} & 4\,ReP_{3fest} = 4\,ReP_{2fest} + P_{4gasf.} - 78\text{ kcal} \\ \text{Ib.} & 2\,ReP_{3fest} = 2\,ReP_{2fest} + P_{2gasf.} - 66\text{ kcal} \end{array}\right\} \bar{t} = 910^0\,\text{C.}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{IIa.} & 4\,ReP_{2fest} = 4\,ReP_{fest} + P_{4gasf.} - 65\text{ kcal} \\ \text{IIb.} & 2\,ReP_{2fest} = 2\,ReP_{fest} + P_{2gasf.} - 59\text{ kcal} \end{array}\right\} \bar{t} = 997^0\,\text{C.}$$

$$\text{III.} \quad 4\,ReP_{fest} = 2\,Re_2P_{fest} + P_{2gasf.} - 63\text{ kcal} \qquad \bar{t} = 1162^0\,\text{C.}$$

Bei diesen sind I und II sowohl für P_2 wie auch P_4 berechnet, weil bei den fraglichen Temperaturen beide Molekülarten des Phosphors

[1]) A. STOCK, G. GIBSON u. E. STAMM, l. c.

in der Gasphase in gleicher Größenordnung vorkommen. Bei den hohen Temperaturen und den kleinen Dampfdrucken der Reaktion III herrscht jedoch P_2 so stark vor, daß von einer Berechnung für die Reaktion mit P_4-Molekülen abgesehen wurde.

Um nun die Bildungswärmen miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, sich immer auf die gleiche Molekülart des Phosphors zu beziehen; wir wählen P_2, vergleichen also Ib, IIb und III. Es gilt dann für die Bildungswärmen: $Q_{\text{I}} > Q_{\text{III}} > Q_{\text{II}}$. Die Anlagerung des letzten Phosphoratoms erfolgt also bei dem in Frage kommenden Temperaturgebiet auffälligerweise mit der größten Wärmetönung[1]).

Für die Affinitäten A gilt dagegen, wie ja schon der Gang der Zersetzungsdrucke zeigt, die Reihenfolge: $A_{\text{I}} < A_{\text{II}} < A_{\text{III}}$.

Wir können dies zahlenmäßig in doppelter Weise ausdrücken. Entweder vergleichen wir bei einer für alle Reaktionen gleichen Temperatur die Affinität des Überganges: niederes Phosphid + Phosphordampf (p_4 bzw. p_2 gleich 1 Atm.) in höheres Phosphid + Phosphordampf (p_4 bzw. p_2 gleich dem Gleichgewichtsdruck) oder aber wir betrachten die Temperaturen, bei denen der Gleichgewichtsdruck an P_4 bzw. P_2 gleich 1 Atm. ist.

Im ersten Falle ist die Affinität durch die Gleichung

$$A = - R\,T \ln p_{\text{Atm.}}$$

gegeben, wobei $p_{\text{Atm.}}$ den Gleichgewichtsdruck in Atmosphären bedeutet. Wählen wir als Vergleichstemperatur 1208° abs. (935°C), so erhalten wir folgende Werte:

Reaktion Ia	Reaktion Ib	Reaktion IIa	Reaktion IIb	Reaktion III
1,4 kcal	6,0 kcal	7,1 kcal	8,8 kcal	18,7 kcal

Der letzte Wert ist mit Hilfe der $\frac{1}{T}/\log p$-Kurve der Reaktion III gewonnen (vgl. Fig. 5). Diese und die entsprechenden Kurven der anderen Reaktionen sind in erster Annäherung gerade Linien, die sich durch Gleichungen von der Form

$$\log p = - a/T + b$$

wiedergeben lassen. Die a- und b-Werte sämtlicher Reaktionen, die aus zusammengehörigen T- und $\log p$-Werten berechnet sind, sind in Tabelle 5 angegeben.

[1]) Allerdings sind Q_{I} und Q_{II} etwas weniger sicher anzugeben, da bei den Reaktionen I und II die Drucke nur von unten eingestellt wurden; bei der Reaktion I verlief die Einstellung überdies sehr langsam. Jedoch ist Q_{I} so sehr von dem Wert verschieden, der bei dem normalen Abfall der Bildungswärmen mit steigendem Phosphorgehalt des Präparates zu erwarten ist, daß zumindest das oben angegebene Verhältnis der Bildungswärmen zueinander als sicher anzunehmen ist.

Wie aus den Tabellen 4 und 5 ersichtlich ist, geben die damit erhaltenen Gleichungen die Meßergebnisse im Beobachtungsgebiet gut wieder.

Tabelle 5

Reaktion Ia $a = 17{,}06 \cdot 10^3$ $b = 16{,}77$		Reaktion Ib $a = 14{,}44 \cdot 10^3$ $b = 13{,}75$	Reaktion IIa $a = 14{,}22 \cdot 10^3$ $b = 13{,}37$		Reaktion IIb $a = 12{,}91 \cdot 10^3$ $b = 11{,}97$	Reaktion III $a = 13{,}78 \cdot 10^3$ $b = 10{,}90$	
T (abs.)	p_4 ber.	p_2 ber.	T (abs.)	p_4 ber.	p_2 ber.	T (abs.)	p_2 ber.
1136	56	11	1208	40	19	1383	8,7
1177	186	30	1259	120	53	1414	14,1
1208	437	63	1301	275	111	1445	22,9
1229	759	102	1332	490	191	1466	31,6
						1487	42,7

Mit Hilfe dieser Gleichungen lassen sich auch die Temperaturen, bei denen der Zersetzungsdruck an P_4 bzw. P_2 1 Atm. beträgt, berechnen. Es ergibt sich dann der folgende Vergleich:

Reaktion Ia	Reaktion Ib	Reaktion IIa	Reaktion IIb	Reaktion III
$p_4 = 1$ atm. 954° C	$p_2 = 1$ atm. 1055° C	$p_4 = 1$ atm. 1083° C	$p_2 = 1$ atm. 1147° C	$p_2 = 1$ atm. 1445° C

Die beiden Zahlenreihen zeigen deutlich, daß die Affinität von Reaktion I bis Reaktion III ständig zunimmt, d. h. also, daß die Bildung von Rheniummonophosphid aus Dirheniumphosphid und Phosphordampf mit der größten Affinität vor sich geht; dann folgt die Bildung des Rheniumdiphosphides aus Rheniummonophosphid und Phosphordampf; die Bildung von Rheniumtriphosphid aus Rheniumdiphosphid und Phosphordampf erfolgt schließlich mit der geringsten Affinität.

Die Bildungswärmen und Affinitäten zeigen also in dem untersuchten Temperaturgebiet einen verschiedenen Gang. Die Verhältnisse ähneln den im System Silber–Phosphor gefundenen. Auch dort sind im Widerspruch zu dem BERTHELOT'schen Prinzip die Bildungswärmen kein Maß für die Affinität der Reaktion.

Wie die Affinitätsverhältnisse bei tieferen Temperaturen liegen, läßt sich ohne Messung der betreffenden spezifischen Wärmen mit Bestimmtheit nicht sagen; es ist möglich, daß sie dort anders sind; die $\log p \Big/ \frac{1}{T}$-Kurven von ReP_3 und ReP_2 einerseits und ReP_3 und ReP andererseits konvergieren nämlich im Beobachtungsgebiet gegen tiefere Temperaturen. Unterhalb der Schnittpunkte sind dann natürlich andere Stabilitätsverhältnisse zu erwarten[1]).

[1]) Die Berechnung der Bildungswärmen nach der NERNST'schen Näherungsgleichung gibt mit den beigefügten konventionellen chemischen Konstanten folgende Werte:

Die Bildungswärmen der Rheniumphosphide im kondensierten System lassen sich angenähert aus den bei höheren Temperaturen gefundenen Werten unter Berücksichtigung der beiden Gleichungen:

$$\text{a)}\quad 4P_{\text{fest, weiß}} = P_{4\text{gasf.}} - 13\text{ kcal}$$
$$\text{b)}\quad P_{4\text{ gasf.}} = 2P_{2\text{ gasf.}} - 53\text{ kcal}$$

berechnen. Gleichung a) ergibt sich aus den Angaben über die Verdampfungswärme (12,4 kcal)[1]) und die Schmelzwärme (0,6 kcal)[2]) des weißen Phosphors und Gleichung b) aus den Messungen von A. Stock, G. Gibson und E. Stamm[3]) über die Dissoziation des Phosphordampfes. Durch Addition der beiden Gleichungen a) und b) erhält man

$$\text{c)}\quad 2P_{\text{fest, weiß}} = P_{2\text{ gasf.}} - 33\text{ kcal.}$$

Mit Hilfe von a) bzw. c) findet man für die Bildung der Phosphide

aus Gleichung (Ia) bzw. (Ib): $ReP_3 = ReP_2 + P_{\text{fest, weiß}} - 16$ kcal,
aus Gleichung (IIa) bzw. (IIb): $ReP_2 = ReP + P_{\text{fest, weiß}} - 13$ kcal,
aus Gleichung (III): $2ReP = Re_2P + P_{\text{fest, weiß}} - 15$ kcal.

Diese Werte können aber nur als ungefähres Maß für die Bildungswärmen im kondensierten System gelten, da man über den Gang der Reaktionswärmen der Phosphide mit der Temperatur (wie S. 414 betont) nichts Bestimmtes sagen kann.

In Tabelle 6 ist das bisherige Ergebnis der tensimetrischen Untersuchung der Metall–Phosphorsysteme zusammengestellt. Die Tabelle enthält die tensimetrisch nachgewiesenen Phosphide, deren Teilbildungswärmen bei der beigefügten mittleren Meßtemperatur, bezogen auf 1 Mol gasförmigen Phosphors getrennt nach P_4 bzw. P_2, und als Maß für die Stabilität der Verbindungen die Temperatur, bei

Reaktion Ia	Reaktion Ib	Reaktion IIa	Reaktion IIb	Reaktion III
54	53	59	55	66
4,0	3,0	4,0	3,0	3,0

Diese Bildungswärmen sind zum Teil erheblich niedriger als die nach van't Hoff berechneten, da sich aber die Angaben auf verschiedene Temperaturen beziehen und die Berechnung nach der Nernst'schen Näherungsgleichung erhebliche Vernachlässigungen enthält, scheinen die Abweichungen unbedenklich.

[1]) Nach A. Smits u. S. C. Bokhorst, l. c. ist die Verdampfungswärme des weißen Phosphors 12,2 kcal, nach D. M. Ray u. C. C. van Voorhis, Journ. Am chem. Soc. **43** (1921), 547 12,6 kcal, im Mittel also 12,4 kcal.

[2]) Vgl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen Bd. II (1923), 1468.

[3]) A. Stock, G. Gibson u. E. Stamm, l. c.

der der Zersetzungsdruck gemäß der entsprechenden Reaktionsgleichung 1 Atm. beträgt.

Tabelle 6

Teilbildungswärmen und Zersetzungstemperaturen

Phosphid	Mittlere Meßtemperatur t^0 C	Teilbildungswärmen nach VAN'T HOFF kcal	t^0 C für p_4 bzw. $p_2 = 1$ atm.
	a) bezogen auf P_4		
CuP_2	697	52,0	765
AgP_3	456	35,5	515
AgP_2	478	32,7	551
Au_2P_3	630	41,7	705
FeP_2	930	66	992
ReP_3	910	78	954
ReP_2	997	65	1083
	b) bezogen auf P_2		
FeP_2	930	61	1088
FeP	1200	72	1456
ReP_3	910	66	1055
ReP_2	997	59	1147
ReP	1162	63	1445

Hiernach verhält sich Silber gegenüber Phosphor am edelsten, Gold und Kupfer sind erheblich edlerer als Eisen und Rhenium. Die instabilste Verbindung ist AgP_3, die stabilste FeP. Bemerkenswert ist die nahe Übereinstimmung der Bildungswärmen des Eisendiphosphids und des Rheniumdiphosphids. Das letztgenannte Phosphid ist trotz der etwas niedrigeren Bildungswärme etwas stabiler als FeP_2.

Unter den Monophosphiden besitzt die Eisenverbindung ebenfalls eine größere Bildungswärme als die Rheniumverbindung, während die Affinitäten praktisch gleich sind.

Zusammenfassung

1. Rhenium und Phosphor reagieren miteinander erst bei Temperaturen oberhalb 750—800°.

2. Die systematische tensimetrische und röntgenographische Untersuchung des Systems Rhenium–Phosphor ergibt als existenzfähige Verbindungen: Rheniumtriphosphid ReP_3, Rheniumdiphosphid ReP_2, Rheniummonophosphid ReP und Dirheniumphosphid Re_2P.

3. Die Molekularvolumina der Phosphide sind raumadditiv mit dem Volumeninkrement 8,1 cm^3 für Rhenium und 10,1 cm^3 für Phosphor.

4. Aus den Zersetzungsdrucken der drei erstgenannten Phosphide bei verschiedenen Temperaturen werden die Teilbildungswärmen nach VAN'T HOFF berechnet und mit den Affinitäten verglichen.

5. Es werden die Bildungswärmen und Zersetzungsdrucke der bisher untersuchten Metallphosphide zusammengestellt.

Die vorliegende Untersuchung ist im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover ausgeführt worden. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. Dr. ing. e. h. Dr. techn. e. h. W. BILTZ spreche ich meinen besten Dank dafür aus, daß es mir ermöglicht wurde, die Untersuchung auszuführen und daß er der Arbeit immer ein lebhaftes Interesse entgegenbrachte. Mein Aufenthalt in Hannover wurde durch Beiträge verschiedener norwegischer Stipendienfonds unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle danken möchte.

***Hannover** und **Danzig-Langfuhr,** Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Dezember 1934.

Über die Bedeutung anomaler kristallisierter Mischsysteme für die Bestimmung des Gleichgewichtes in gemischten Salzlösungen

Von A. Benrath und H. Schackmann

Bei den Untersuchungen über Mischkristalle der Vitriolreihe[1]) sind wir so vorgegangen, daß wir eine Komponente in Wasser auflösten und von der anderen so viel zu der Lösung hinzugaben, daß eine zur Analyse ausreichende Menge Bodenkörper auftrat. Sofort begannen Mischkristalle sich zu bilden, und nach wenigen Tagen änderte sich die Zusammensetzung der Bodenkörper nicht mehr. Die aufgelöste Komponente vereinigte sich also mit der als Bodenkörper vorhandenen, bis ein Endzustand erreicht war.

Auf Grund dieser Beobachtungen kamen wir zu der Vermutung[2]), daß die von Grimm aufgefundenen „neuartigen Mischkristalle" von Bariumsulfat und Kaliumpermanganat, die durch Schwefelsäure aus gemischten Lösungen von Bariumchlorid und Kaliumpermanganat ausgefällt werden, sich auch dann bilden würden, wenn Bariumsulfat lange Zeit hindurch mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in Berührung bliebe. Dieser Schluß aber erwies sich als falsch. Es vereinigt sich nicht nur kein Kaliumpermanganat mit dem Bariumsulfat, sondern es wird auch aus den durch Fällung hergestellten Gebilden das Kaliumpermanganat an die Lösung abgegeben. Die „neuartigen Mischkristalle" stehen also mit der Mutterlauge nicht im Gleichgewicht.

Das Ungleichgewicht mit der Lösung, aus der sie entstehen, haben diese Mischkristalle[3]) mit den Gebilden gemeinsam, die A. Neuhaus[4]) anomale kristallisierte Mischsysteme nennt und die er ausführlich untersucht hat. Daß diese Gebilde instabil sind, hat

---

[1]) A. Benrath u. A. Blankenstein, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 41; **217** (1934), 170; A. Benrath u. W. Thiemann, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 347.

[2]) A. Benrath u. H. Schackmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 139.

[3]) H. G. Grimm u. G. Wagner, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 21.

[4]) A. Neuhaus, Chem. d. Erde **5** (1930), 554.

Neuhaus nachgewiesen; daß sie mit der Mutterlauge, aus der sie entstehen, nicht im Gleichgewicht stehen, hat schon Ritzel[1]) betont.

Das klassische Beispiel für diesen Fall bietet das System Eisen(3)-chlorid–Ammoniumchlorid–Wasser[2]). Läßt man aus einer eisenchloridhaltigen, bei höherer Temperatur an Chlorammonium gesättigten Lösung bei tieferer Temperatur einen Bodenkörper auskristallisieren, so enthält dieser um so mehr Eisenchlorid, je größer die Konzentration dieses Salzes in der Lösung ist.

Tabelle 1 gibt die von Clendinnen bei 25° gefundenen, für die x-m-Darstellung umgerechneten Werte. Die Rührdauer ist nicht angegeben. Sie wird aber wahrscheinlich 3 Tage nicht überschritten haben. Unter x_0 ist das für $m = 0$ extrapolierte Mischungsverhältnis der Bodenkörper angegeben. x_0 sinkt mit steigendem Gehalt der Lösung an Eisenchlorid, was auf Mischsysteme schließen läßt.

Tabelle 1

Lösung				Bodenkörper				
$FeCl_3$	NH_4Cl	x	m	$FeCl_3$	NH_4Cl	x	m	x_0
7,64	24,14	76,2	19,19	2,57	87,22	97,1	1,01	98,3
13,26	21,19	61,8	17,05	3,48	87,58	96,2	0,87	98,0
19,27	18,54	49,3	14,73	5,91	81,71	93,3	1,25	97,4
28,97	16,05	35,9	10,95	7,36	84,36	92,0	0,81	96,5

Tabelle 2 gibt die von uns ermittelten Werte, die sich ergaben, als bei gleichbleibender Temperatur so viel Ammoniumchlorid in die Eisenchloridlösung hineingebracht wurde, daß eine zur Analyse ausreichende Menge Salz am Boden blieb. Die Rührdauer betrug bei 25° 14 Tage.

Tabelle 2

Lösung				Bodenkörper				
$FeCl_3$	NH_4Cl	x	m	$FeCl_3$	NH_4Cl	x	m	x_0
4,2	25,65	86,1	21,0	0,64	88,0	99,3	1,14	100,0
10,5	22,3	68,3	18,30	1,27	90,2	98,6	0,83	99,8
17,4	18,83	52,2	15,76	1,80	89,3	98,1	0,87	100,7
18,7	18,30	49,3	15,25	4,12	83,5	95,4	1,26	99,5
24,7	16,30	40,4	12,95	2,39	91,4	97,5	0,59	100,2
28,8	15,35	35,1	11,36	4,67	95,9	95,0	0,93	100,2

Die Werte von x_0 liegen bei 100, woraus hervorgeht, daß sich keine Mischsysteme gebildet haben. Nun muß sich aber bei ge-

[1]) A. Ritzel, Chem. d. Erde (1915—1919), 47.

[2]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Z. phys. Chem. **10** (1892), 145; F. W. J. Clendinnen, Journ. chem. Soc. **123** (1923), 1338.

nügend langer Berührung der Bodenkörper mit der Lösung ein Gleichgewicht anstreben, es muß sich also entweder Eisenchlorid isotherm mit dem Chlorammonium vereinigen, oder die polytherm entstandenen Gebilde müssen zerfallen. Ersteres geschah nicht. Um letzteres zu prüfen, wurde eine übersättigte gemischte Lösung von Eisenchlorid und Chlorammonium in drei Teile geteilt und auf 25° abgekühlt. Die entstehenden Kristalle wurden unter der Mutterlauge fein zerrieben, mit der Mutterlauge verschieden lange Zeit geschüttelt und dann analysiert. Die erste Probe wurde einen Tag, die zweite 10 Tage und die dritte 25 Tage lang gerührt. Tabelle 3 gibt die gefundenen Werte.

Tabelle 3

Lösung				Bodenkörper				
$FeCl_3$	NH_4Cl	x	m	$FeCl_3$	NH_4Cl	x	m	x_0
18,46	18,68	50,6	15,17	7,21	75,8	91,4	1,82	97,0
18,46	18,68	50,6	15,17	5,77	77,2	93,2	1,83	99,0
18,90	18,70	49,8	14,89	4,33	82,3	95,0	1,38	99,7

x_0 steigt also mit der Zeit an und erreicht nach 28 Tagen den Wert 100. Die ausgefallenen Gebilde stehen also mit der Lösung nicht im Gleichgewicht, sondern sie zerfallen mit der Zeit in Chlorammonium als Bodenkörper und Eisenchlorid, das in Lösung geht.

Ähnlich wie Eisenchlorid verhält sich auch Mangan(2)-chlorid gegen Chlorammonium.

Clendinnen und Rivett[1]) ließen aus den übersättigten gemischten Lösungen die Bodenkörper ausfallen. Tabelle 4 gibt die von ihnen bei 25° gefundenen, für die x-m-Darstellung umgerechneten Werte.

Tabelle 4

Lösung		Bodenkörper		
x	m	x	m	x_0
91,2	14,44	95,5	2,23	96,2
84,6	13,93	94,4	0,73	95,0
76,8	13,18	90,8	1,37	92,4
71,1	12,68	87,8	1,03	89,2
65,7	12,18	84,6	0,93	86,2

x_0 sinkt also stark mit steigendem Mangangehalt der Lösung, was auf die Bildung von Mischsystemen schließen läßt.

[1]) F. W. J. Clendinnen u. A. Ch. D. Rivett, Journ. chem. Soc. 119 (1921), 1329.

Tabelle 5 gibt die von uns gefundenen Werte, die erhalten wurden, als Chlorammonium bei 25° zu den Lösungen mit wechselndem Gehalt von Manganchlorid hinzugefügt wurde. Die Rührdauer betrug drei Wochen.

Tabelle 5

Lösung				Bodenkörper				
$MnCl_2$	NH_4Cl	x	m	$MnCl_2$	NH_4Cl	x	m	x_0
2,36	26,7	93,0	14,60	0,91	86,7	99,1	0,84	99,5
6,26	24,7	82,2	13,63	1,17	87,3	98,8	0,78	99,8
6,96	24,2	80,4	13,55	1,53	89,4	98,6	0,60	99,5
9,70	22,8	73,4	12,97	1,81	90,5	98,3	0,50	99,3
9,94	22,5	72,6	13,00	1,99	85,7	98,0	0,84	99,8
11,58	21,9	69,0	12,48	1,93	90,0	98,3	0,52	99,6
12,32	21,2	66,9	12,50	2,77	88,9	97,9	0,58	100

x_0 ist bei allen Konzentrationen von Manganchlorid konstant gleich 100. Es bestehen also keine Anzeichen für die Bildung von Mischsystemen.

Um einen Anhaltspunkt für die Lage des Gleichgewichtes zwischen Bodenkörper und Lösung zu bekommen, stellten wir übersättigte Lösungen derselben Zusammensetzung her, kühlten sie auf 25° ab, pulverten die dabei entstehenden Kristalle unter der Mutterlauge sehr fein und rührten wechselnde Zeit bei 25°.

Tabelle 6 gibt die so erhaltenen Werte.

Tabelle 6

Lösung					Bodenkörper				
Zeit	$MnCl_2$	NH_4Cl	x	m	$MnCl_2$	NH_4Cl	x	m	x_0
1 Stde.	10,70	21,9	70,7	12,93	18,45	60,8	79,4	1,63	80,66
1 Tag	10,84	23,4	71,7	12,03	12,56	64,4	85,9	1,90	88,45
2 Tage	11,11	21,9	69,9	12,71	9,61	65,3	88,9	2,02	92,49
4 ,,	11,15	22,0	70,0	12,63	8,70	67,1	90,1	1,94	93,77
6 ,,	11,68	22,1	68,9	12,33	8,64	69,1	90,4	1,73	93,9
14 ,,	11,59	22,0	69,0	12,40	7,66	70,3	91,6	1,70	95,2
28 ,,	11,60	22,0	69,0	12,40	6,45	71,5	94,1	1,72	98,1

Der Wert von x_0 steigt also mit der Zeit an, erreicht nach 28 Tagen 98,1 und wird nach einigen Wochen auf 100 kommen.

Die aus der übersättigten Lösung ausgefallenen Gebilde stehen demnach mit der Lösung nicht im Gleichgewicht. Deshalb kann man ihr wechselndes Mischungsverhältnis nicht ohne weiteres als Beweis für ihre Mischkristallnatur ansehen. Will man den Beweis einwandfrei führen, so muß man andere, unabhängige Methoden heranziehen.

Aus den Darlegungen von NEUHAUS geht hervor, daß die Bildung anomaler Mischsysteme aus übersättigten Lösungen eine weit verbreitete Erscheinung ist. Für die Arbeitsweise bei der Löslichkeitsbestimmung von Salzen und Salzgemischen, bei der es in erster Linie auf die Einstellung des Gleichgewichtes ankommt, ergibt sich daraus die Nutzanwendung, daß man von der Verwendung übersättigter Lösungen absehen, streng isotherm vorgehen und lange rühren muß, wenn man anomale Gebilde vermeiden will.

Der Liebigstiftung sagen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank.

Aachen, *Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1934.

Über Mischkristalle in der Vitriolreihe. IV.

Von A. Benrath und W. Thiemann

Mit einer Figur im Text

Die Löslichkeitspolytherme des Cadmiumsulfats, die wir in einer früheren Arbeit[1]) gebracht haben, besitzt oberhalb von 75° eine Richtungsänderung. Wir zeichneten bei 75° einen Knick, indem wir annahmen, daß sich das Monohydrat des Cadmiumsulfats bei 75° in eine andere Form umwandele. Die Zusammensetzung der Doppelsalze des Cadmiumsulfats gab uns Anlaß zu der Vermutung, daß diese Umwandlung darin bestehe, daß sich das trimere Salz $(CdSO_4 \cdot H_2O)_3$ in einen monomeren Kieserit $CdSO_4 \cdot H_2O$ verwandele.

Die bisher untersuchten Kieserite mischen sich miteinander in allen Verhältnissen. Wenn deshalb die oben geäußerte Vermutung richtig wäre, müßte sich das Cadmiumsulfat-Monohydrat oberhalb von 75° mit anderen Kieseriten in allen Verhältnissen mischen, während unterhalb dieser Temperatur eine Mischungslücke auftreten müßte. Außerdem müßten die cadmiumreichen Mischkristalle der α-Form von denen der β-Form bei 75° durch eine Mischungslücke getrennt sein.

Um diese Vermutungen zu prüfen, wurde das System $CdSO_4$–$MnSO_4$–H_2O bei den Temperaturen 53, 68, 75 und 99° untersucht. Tabelle 1 gibt die bei diesen Temperaturen gefundenen Werte in der üblichen Darstellungsart.

Tabelle 1

t^0	Lösung				Bodenkörper			
	$CdSO_4$	$MnSO_4$	x	m	$CdSO_4$	$MnSO_4$	x	m
53	5,11	32,1	10,32	14,65	4,53	43,9	6,94	9,16
	10,04	29,4	19,81	13,88	10,01	37,4	16,21	9,87
	14,62	26,4	28,6	13,38	15,0	35,0	23,7	9,16
	17,20	24,3	33,8	13,33	18,95	32,8	29,5	8,70
	19,70	22,9	38,4	12,99	21,4	30,0	34,1	8,95
	20,1	22,7	39,0	12,85	22,2	28,9	35,7	9,13
	24,2	19,90	46,7	12,52	27,4	28,1	41,3	7,75

[1]) A. Benrath u. C. Thönnessen, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1932), 405.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t^0	Lösung				Bodenkörper			
	$CdSO_4$	$MnSO_4$	x	m	$CdSO_4$	$MnSO_4$	x	m
53	25,9	18,70	50,2	12,40	29,9	24,7	46,7	8,18
	27,2	17,67	52,7	12,36	34,6	19,66	56,1	8,56
	28,4	16,68	55,2	12,39	32,4	22,70	50,9	8,16
	29,4	15,67	57,6	12,44	37,5	17,96	60,2	8,29
	30,8	14,04	61,3	12,73	45,5	16,30	67,0	6,54
	32,6	11,96	66,4	13,08	51,4	14,48	71,9	5,55
	35,6	8,17	75,9	13,91	55,1	8,80	81,9	6,21
	39,6	4,06	87,6	14,43	58,6	4,17	91,0	6,70
68	5,01	30,3	10,70	15,95	4,70	43,7	7,23	9,19
	7,86	28,2	16,78	15,81	8,60	38,8	13,81	9,78
	14,58	24,1	30,4	14,83	15,10	31,9	25,5	10,39
	18,99	21,72	38,7	14,00	20,9	29,0	34,2	9,50
	23,1	19,00	46,8	13,57	26,3	26,1	42,1	8,82
	24,4	18,00	49,5	13,56	27,4	23,4	45,2	9,43
	26,5	16,75	53,4	13,22	30,8	22,0	50,3	8,91
	27,0	16,17	54,7	13,37	37,5	18,93	58,9	7,91
	28,2	14,80	58,0	13,54	37,7	17,29	61,2	8,50
	31,4	11,09	67,2	14,23	49,1	12,43	74,1	6,73
	35,9	6,41	80,2	14,91	61,7	7,45	85,7	4,96
	39,2	2,73	91,2	15,64	53,6	2,81	93,3	8,75
75	6,80	27,3	15,27	17,13	6,91	47,5	9,53	7,29
	10,79	25,1	23,7	16,30	11,91	42,0	17,00	7,62
	14,43	23,2	31,0	15,56	15,88	39,6	22,5	7,31
	16,75	22,3	35,3	14,88	18,59	38,1	26,1	7,05
	20,5	19,28	43,6	14,75	23,7	32,5	34,6	7,37
	23,3	17,85	48,5	14,26	26,8	29,1	40,0	7,61
	26,0	16,15	53,8	13,83	33,6	26,0	48,3	6,72
	26,5	16,04	54,5	13,62	39,4	20,8	57,8	6,77
	26,9	15,50	55,7	13,76	33,6	24,3	50,0	7,26
	29,1	12,83	62,1	14,36	46,0	14,38	69,9	6,97
	33,2	8,27	74,4	15,15	51,2	8,77	80,9	7,32
	36,4	5,05	83,9	15,65	54,1	4,79	89,4	7,31
99	13,49	19,41	33,4	19,27	16,47	35,3	25,2	8,54
	16,24	16,91	41,0	18,4	21,1	32,4	32,0	8,19
	21,3	15,41	49,9	17,26	26,1	27,5	40,7	8,39
	21,5	15,52	50,1	17,05	26,0	24,6	43,4	9,52
	22,9	14,30	53,6	17,07	30,0	25,0	46,5	8,05
	24,3	13,91	55,8	16,41	30,5	21,5	50,5	9,22
	25,4	13,26	58,1	16,23	33,8	23,5	50,9	7,45
	27,2	11,95	62,3	16,10	38,4	19,38	58,9	7,52
	29,5	11,36	65,3	15,13	43,9	13,70	69,9	7,80
	29,7	10,93	66,3	15,34	46,8	13,41	71,6	6,53
	31,6	8,58	72,7	16,97	52,8	9,77	79,6	6,53
	33,1	5,90	80,2	17,11	54,5	6,03	86,8	7,24

Tabelle 2 gibt die sich aus Tabelle 1 durch Extrapolation ergebenden ausgezeichneten Punkte, nämlich die Zweisalzpunkte, 2–S–P, und die Grenzkonzentrationen der Mischkristallreihen, Gr.-Cd und Gr.-Mn.

Tabelle 2

t^0	2—S—P		Gr.-Cd		Gr.-Mn	
	x	m	x	m	x	m
53	53,0	12,2	40,0	1,0	64,0	1,0
68	53,0	13,2	41,0	1,0	64,5	1,0
75	54,5	13,6	41,5	1,0	65,0	1,0
99	65,0	15,1	53,0	1,0	77,0	1,0

Auf Grund der in Tabelle 2 enthaltenen Werte wurde die Polytherme Fig. 1 konstruiert.

GG_1 ist die Zweisalzlinie, längs deren die beiden Grenzmischkristalle mit der Lösung im Gleichgewicht stehen. $MnMn_1$ begrenzt

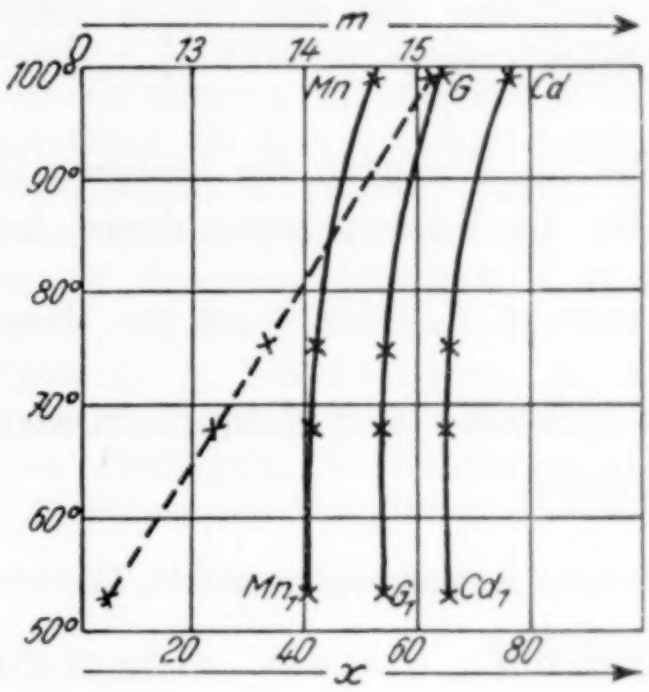


Fig. 1

die mangansulfatreichen, $CdCd_1$ die cadmiumsulfatreichen Mischkristalle. $MnMn_1Cd_1Cd$ umrahmt also die Mischungslücke. Die gestrichelte Linie stellt die m-t-Projektion der Zweisalzlinie dar.

Aus diesem Diagramm ersieht man, daß bei 99° eine Mischungslücke vorhanden ist, daß also das Cadmiumsulfat nicht zu den miteinander in allen Verhältnissen mischbaren Kieseriten gehört. Weiterhin findet man keine Anzeichen dafür, daß zwischen zwei Formen des Cadmiumsulfats bei 75° eine Mischungslücke aufträte. Schließlich ist die Mischungslücke zwischen den cadmiumreichen und den manganreichen Mischkristallen innerhalb des ganzen Temperaturgebietes gleichbreit, und verläuft die m-t-Projektion der Zweisalzlinie geradlinig, woraus man schließen kann, daß die Bodenkörper sich nicht umwandeln. Der Knick in der Löslichkeitspolytherme des

Cadmiumsulfats, der bei 75° angegeben worden ist, muß also wegfallen.

Die Tatsache bleibt aber bestehen, daß die Löslichkeitskurve oberhalb von 75° ihre Richtung merklich ändert, und mit dieser Erscheinung steht vielleicht in ursächlichem Zusammenhang die andere, daß in Fig. 1 die Begrenzungslinien der Lösungs- und der Mischkristallfelder sich oberhalb von 75° stark krümmen. Da diese Richtungsänderung nicht von einer Umwandlung der Bodenkörper herrührt, ist sie vielleicht auf eine oberhalb von 75° stark in die Erscheinung tretende Änderung der Lösung zurückzuführen. Man könnte dabei an eine Dissoziation des trimeren in das monomere Sulfat denken. So ließe sich auch eine Richtungsänderung der Dampfdruckkurve erklären, die dann auch nicht zu einem Knick bei 75° führen dürfte[1]).

Der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule danken wir verbindlichst für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1]) C. D. Carpenter u. E. R. Jette, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 589.

Aachen, *Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1934.

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. G. Tammann, Göttingen

eg.

rve
ser
an-
der
ese
per
Er-
lan
ere
der
ick

ten

89.

der